ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Н. С. НОВОСИЛЬЦЕВ, А. Л. ХОДАКОВ, М. Л. ШОЛОХОВИЧ, Е. Г. ФЕСЕНКО и О. П. КРАМАРОВ

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Первые публикации о получении небольших кристаллов титаната бария из раствора в расплавленных солях относятся к 1947 г. [1—3]. Выращиванием и изучением свойств кристаллов подобных веществ, важных для современной техники, занимается целый ряд исследователей у нас и за границей [4—11].

Нами выращивались и изучались свойства кристаллов титанатов бария, стронция, свинца, цирконата свинца и монокристаллов твердых растворов $(Ba,Sr)TiO_3$ и $(Ba,Pb)TiO_3$. Этому предшествовало изучение свойств керамических сегнетоэлектриков. Эти исследования продолжаются и в настоящее время [12—27]. Однако получение интересующих нас веществ в виде больших кристаллов до сих пор является задачей, еще не разрешенной полностью, так как имеется ряд специфических трудностей. В частности, для кристаллизации их не могут быть применены достаточно хорошо разработанные методы выращивания кристаллов из водных растворов, так как эти вещества практически не растворимы в воде. Для получения указанных кристаллов могут быть использованы две возможности: 1) кристаллизация их из растворов в расплавах других, более низкоплавких веществ, химически не взаимодействующих с растворяемыми веществами; 2) кристаллизация из расплава самого вещества.

Образование кристаллов при затвердевании расплавов веществ типа $BaTiO_3$ осложняется трудностями выбора материала тиглей, так как при высоких температурах титанаты и родственные им соединения вступают во взаимодействие с большинством огнеупоров. Возможность же получения кристаллов из расплавов титаната и цирконата свинца исключается, так как подобные соединения плавятся с разложением.

В 1952 г. в статье Хиппеля [4] сообщалось о получении им довольно больших кристаллов $BaTiO_3$ и магнетита. Подробности технологии для титаната бария опубликованы Кейем [28]. Пока наиболее разработанным способом выращивания кристаллов $BaTiO_3$ и подобных ему веществ остается кристаллизация из растворов их в расплавах солей. Большинство кристаллов, изучавшихся разными исследователями, было получено именно этим способом.

В нашем Институте было изучено взаимодействие титаната бария, стронция, свинца, цирконата свинца с целым рядом веществ в расплавах [29—36]. На основании проделанных исследований удалось установить ряд подходящих солевых растворителей для указанных веществ и условия кристаллизации из них.

В итоге изучения взаимодействия указанных веществ с различными солями в расплавах можно сделать некоторые общие выводы: титанаты бария, стронция, в меньшей степени титанат свинца, являются веществами, мало растворимыми в большинстве солевых расплавов. Наименьшей растворимостью характеризуется цирконат свинца. Большинство исследованных двойных систем, а также систем, представляющих собой диагональное

сечение тройных взаимных систем, оказались системами эвтектическими. Последнее позволяет использовать целый ряд веществ для кристаллизации из их расплавов титанатов бария, стронция, свинца и др.

Характерно для большинства стабильных диагональных сечений систем с $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ весьма малое содержание указанных веществ в эвтектических составах. Таким образом, обменная реакция в этих сечениях резко сдвинута в сторону указанных титанатов. Последнее наглядно иллюстрируется результатами исследований ряда взаимных систем [33, 34, 36], имеющих сингулярный характер.

Ветви кристаллизации указанных титанатов в исследованных стабильных сечениях поднимаются очень круто, что указывает на возможность расслоения расплава при высоких температурах. Этот факт следует учитывать при составлении режима кристаллизации этих титанатов из соответствующих расплавов, плавящихся при весьма высоких температурах. При выборе режима следует также учесть и тот факт, что, как известно из опыта металлургии и как следует и из самых общих рассуждений, кристаллы вблизи от эвтектики образуются наиболее мелкими. Следовательно, при выращивании кристаллов следует исходить из расплавов, состав которых удален от составов, близких к эвтектическим смесям.

Методы выращивания кристаллов из раствора поликристаллических сегнетоэлектриков в расплавах других веществ

При выращивании кристаллов $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ из расплава смеси карбонатов натрия и калия применялись герметически завинчивающиеся тигли из армко-железа двух типов:

1) простые цилиндры с завинчивающимися крышками; в них закладывалась смесь соответствующих растворителей и поликристаллических титанатов бария или стронция;

2) в тиглях второго типа часть реагентов помещали на дно тигля, а другую — в маленький, из того же железа, тигелек, который подвешивали в верхней части большого тигля. Все остальное пространство заполнялось веществами, служившими средой для диффузии ионов бария и TiO_3 навстречу друг другу к месту роста кристаллов. Тигли выдерживались по нескольку суток при различных температурных режимах от 1200 до 750°.

Проделанная в нашем институте работа по изучению химизма в системе из фторида калия и титанатов бария и стронция позволила разработать режимы выращивания из расплава фтористого калия титанатов бария и стронция, а затем и их твердых растворов. Выращивание этих кристаллов из фторидов калия производили в платиновой чашке. В зависимости от того, как проводили кристаллизацию— в открытой или закрытой чашке, соответственно изменялся и режим кристаллизации: при кристаллизации в открытой чашке расплав выдерживался длительное время при постоянной температуре, после чего медленно охлаждался до полного затвердевания смеси. При кристаллизации же в закрытой чашке расплав медленно охлаждался до затвердевания.

Насколько нам известно, в литературе еще не было сведений о получении кристаллов твердых растворов веществ со структурой типа перовскита. Основанием для выращивания кристаллов твердых растворов $(Ba,Sr)TiO_3$ и $(Ba,Pb)TiO_3$ было проведение у нас исследований поверхности кристаллизации сечений K_2F_2 — $BaTiO_3$—$SrTiO_3$ и K_2F_2—$BaTiO_3$—$PbTiO_3$ с последующим рентгеноструктурным исследованием твердых фаз. Выращивание монокристаллов свинец-содержащих солей из расплава во фториде калия связано с рядом неудобств. В связи с этим мы предприняли поиски других растворителей. При этом целесообразно было исходить из следующих соображений: применять в качестве флюсов низкоплавкие, плавящиеся без разложения свинец-содержащие соли, образую-

щие вязкие расплавы и кристаллизующиеся с переохлаждением. Перечисленные качества растворителей препятствуют разложению и улетучиванию интересующих нас веществ. К такому типу растворителей может быть отнесен метаборат свинца. На рис. 1 изображена иследованная нами диаграмма плавкости системы $Pb(BO_2)_2$ — $PbTiO_3$. Кривая указывает на значительную растворимость титаната свинца в метаборате свинца при относительно невысоких температурах.

К сожалению, кристаллы цирконата свинца не могут быть получены из указанного растворителя. Мы получали монокристаллы цирконата свинца путем выкристаллизовывания их из раствора поликристаллического цирконата свинца в расплаве фтористого калия. При этом были получены очень мелкие кристаллики, прозрачные, светло-желтого цвета, в виде правильно ограниченных шестигранных пластиночек.

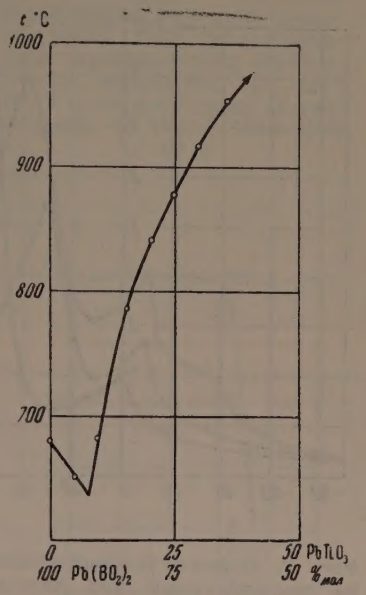


Рис. 1. Зависимость температуры плавления смеси $Pb(BO_2)_2$ — $PbTiO_3$ от соотношения компонентов

Исследование монокристаллов сегнетоэлектриков

Монокристаллы титаната бария. Разновидности и превращения кристаллов

Нами были выращены различные партии кристаллов титаната бария, различающиеся при комнатной температуре значением c/a. Точка Кюри таких кристаллов находится при температурах выше комнатной, например при 50, 80 и 110° [7, 8]. Кристаллы с точками Кюри при 50 и 80° выращены из раствора заранее приготовленного титаната бария в расплаве солей. Кристаллы с точкой Кюри при 110° выращены в процессе обменной реакции. У описываемых трех партий кристаллов превращение в точке Кюри резко выражено на кривой температурного хода проницаемости (рис. 2). Второе превращение около нуля градусов Цельсия выражено тоже отчетливо. Третье превращение при отрицательных температурах выражено слабее. У этих разновидностей монокристаллов оптическим путем наблюдалось доменное строение.

Изучение структуры рентгеновскими методами подтверждает, что фазовые превращения происходят при тех же температурах [7, 8] (рис. 3). В кристаллах титаната бария, кроме доменной структуры, наблюдается слоистость и секториальное строение (рис. 4, см. вклейку I). Эти особенности возникают в процессе роста и не исчезают подобно доменной структуре при нагревании [8]. Интересно отметить, что мы наблюдали температурный гистерезис в изменениях доменной структуры. При тщательном изучении монокристаллов было установлено, что монокристаллы могут, подобно керамике, менять многие свойства под влиянием целого ряда факторов. Так, кристаллы формуются под полем, стареют, причем старение обратимо; после сильного нагревания и быстрого охлаждения некоторые кристаллы в течение 3 суток снижали диэлектрическую проницаемость с 2750 до 1900. Под влиянием дневного света керамика титаната бария несколько меняет свой цвет; путем нагревания в вакууме или катодной бомбардировкой и другими способами можно доводить потемнение до получения совершенно черных образцов керамики и монокристаллов. Рентгенографически уста-

новлено, что такое почернение не сопровождается структурными изменениями, однако почернение сопровождается превращением образцов в полупроводники настолько высокой электропроводности, что измерение диэлектрических параметров становится невозможным. После термической обработки почерневшие образцы восстанавливают первоначальные свойства.

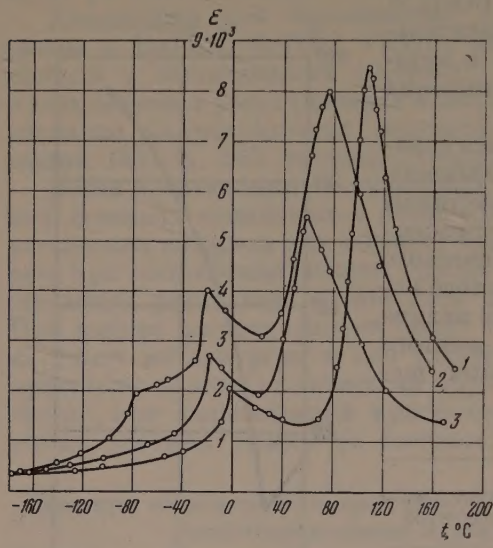


Рис. 2. Влияние условий кристаллизации на температурный ход диэлектрической проницаемости кристалла $BaTiO_3$: *1* — θ = 110°, *2* — θ = 80°, *3* — θ = 50°

Таким образом, при кристаллизации из растворов $BaTiO_3$ в расплавах солей можно получать различные модификации кристаллов с аномальными сегнетоэлектрическими свойствами. Изменяя главным образом температурный режим, можно выращивать кристаллы с различным значением отношения c/a, в том числе и несегнетоэлектрические кристаллы. Могут образовываться кристаллы, имеющие уже при комнатной температуре кубическую ячейку (рис. 5). Меняя термический режим, мы выращивали кристаллы с максимумом проницаемости при —50° (рис. 6, кривая *I*). Кривая температурного хода проницаемости у таких кристаллов имеет невысокий и сильно размытый максимум подобно тому, как это наблюдается для твердых растворов с большим содержанием второго компонента.

В дальнейшем мы обнаружили, что термической обработкой подобные кристаллы могут быть проведены плавно через целый ряд состояний (рис. 6, кривые *II*—*V*). В результате термической обработки у кристаллов разви-

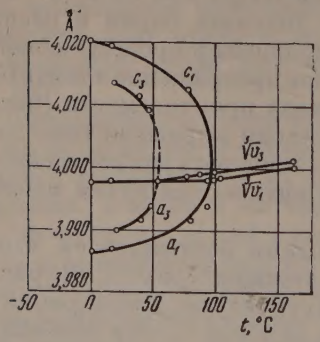


Рис. 3

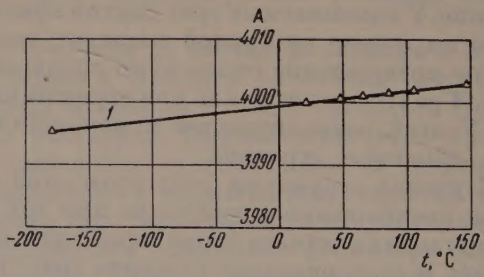


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость параметров решетки от температуры для кристаллов $BaTiO_3$ (по рентгеновским данным). Цифровые индексы у кривых соответствуют нумерации кривых рис. 2

Рис. 5. Зависимость параметров решетки (умноженных на 10^8 см) от температуры для кубической модификации $BaTiO_3$

ваются нормальные сегнетоэлектрические свойства, и у них становятся четко выраженными фазовые переходы. Позже это явление было обнаружено и при выращивании кристаллов не только самих веществ типа ABO_3, но и твердых растворов подобных веществ (рис. 7). В настоящее время термическая обработка кристаллов широко применяется нами для получения кристаллов с обычными свойствами.

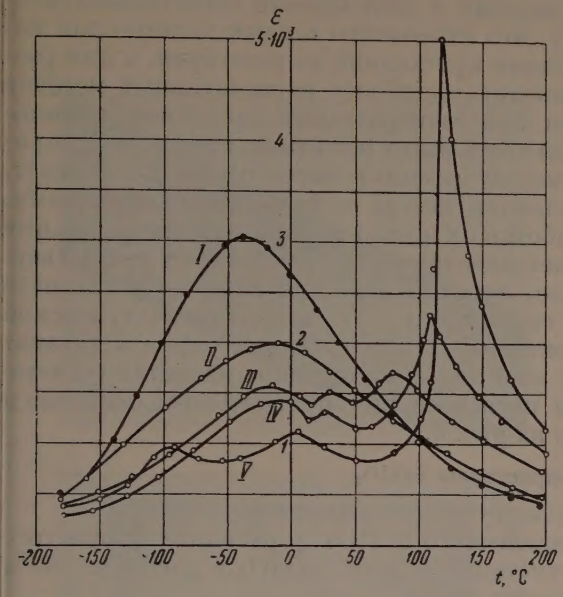


Рис. 6. Влияние термической обработки на характер температурного хода диэлектрической проницаемости $BaTiO_3$: *I* — до обработки, *II*, *III*, *IV*, *V* — после прогрева соответственно до 1000, 1100, 1200 и 1300°

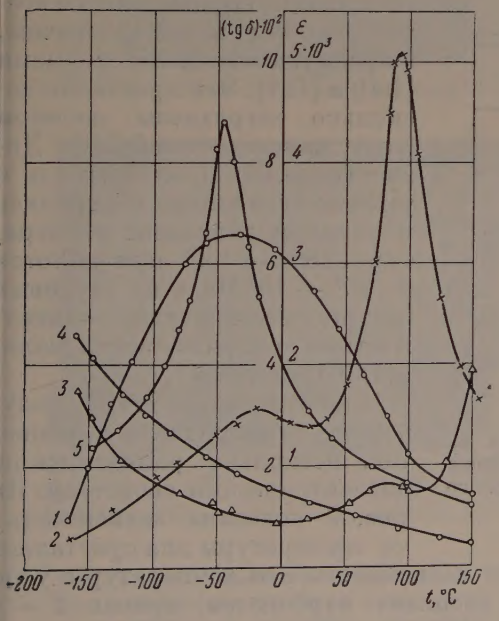


Рис. 7

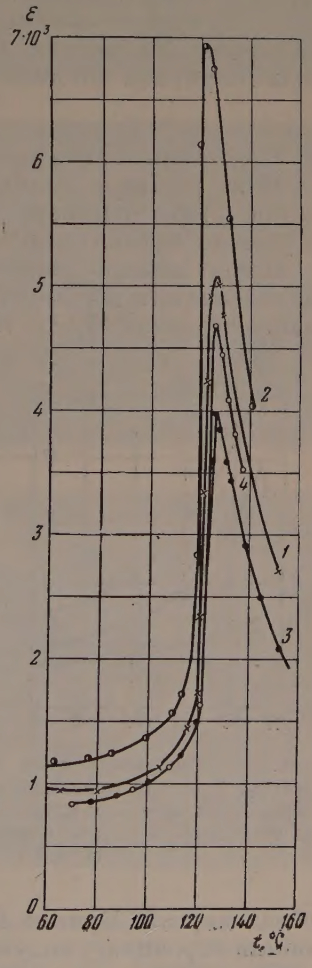


Рис. 8

Рис. 7. Температурный ход ε и tgδ для монокристаллов твердых растворов $(Ba,Sr)TiO_3$: 1 — ε для состава 10% $SrTiO_3$ — 90 % $BaTiO_3$ до термической обработки, *2* — ε для того же кристалла после обработки, *3* — tg δ для того же кристалла после обработки, *4* и *5* — ε для состава 50 % $SrTiO_3$ — 50 % $BaTiO_3$ соответственно до и после термической обработки

Рис. 8. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов $BaTiO_3$ с разной термической обработкой от температуры: *1* — хорошо проплавленный образец, *2* — тот же образец после обжига, *3* — почерневший плавленый образец, *4* — тот же образец, побелевший после отжига

Мы приводим эти краткие сведения о лабильности сегнетоэлектрических свойств кристаллов потому, что знакомство с ними полезно для налаживания технологии выращивания кристаллов из растворов, а для разработки новых и, по нашему мнению, наиболее перспективных методов получения больших кристаллов при затвердевании расплавов сегнетоэлектрических веществ эта лабильность имеет решающее значение. Например, опыт кристаллизации по методу посыпки через пламя показывает, что кристаллы при этом получаются всегда с большими аномалиями. Однако путем термической обработки их можно превратить в нормальные (рис. 8). Для выращивания сегнетоэлектрических кристаллов при затвердевании расплавов, как известно, помехой является наличие у титаната бария высокотемпературной гексагональной, несегнетоэлектрической модификации. Превращение гексагонального титаната бария в титанат со структурой перовскита тоже идет через постепенное развитие сегнетоэлектрических свойств. Однако последнее не сопровождается смещением пика Кюри, как это имело место на рис. 6.

Монокристаллы $SrTiO_3$

Кристаллы $SrTiO_3$ мы получали двумя способами:

1) из раствора поликристаллического $SrTiO_3$ в расплаве фтористого калия, 2) из раствора поликристаллического $SrTiO_3$ в расплаве 50% карбоната натрия + 50% карбоната калия.

Кристаллы, полученные по первому способу, совершенно прозрачны, светло-желтого цвета, ограничены формами {100}. Анализ показал содержание стронция 47,6%, титана 25,9%, остальное — кислород и примеси.

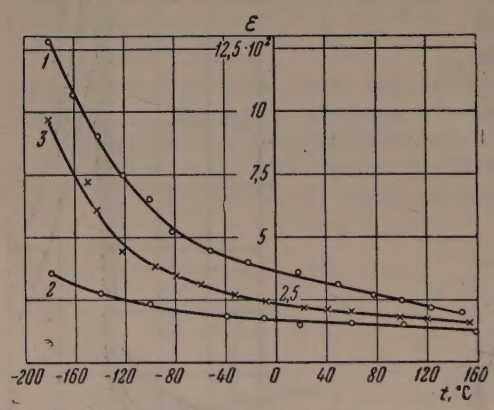


Рис. 9. Зависимость ε от температуры для $SrTiO_3$: *1* — для кристаллов, полученных из карбонатов, *2* — для кристаллов, полученных из фторидов, *3* — для поликристаллического образца

Кристаллы, выращенные по второму способу, менее прозрачны, с преимущественными формами {100} и {111}. Эти кристаллы несколько загрязнены железом (содержание железа 0,7%). Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь измерялись в широком диапазоне температур —180÷+160° при частотах $2 \cdot 10^7 \div 10^5$ Hz, а на звуковых частотах исследовалась зависимость от напряженности поля, петли гистерезиса.

Монокристаллы $SrTiO_3$, полученные из фторидов и карбонатов, несколько раличались по диэлектрическим свойствам. На рис. 9 показана зависимость ε от температуры для кристаллов обеих партий. Кривая *1* показывает зависимость ε от температуры у титаната стронция, полученного из расплава карбонатов, кривая *2* — у кристалла, полученного из расплава фторида калия, кривая *3* — у поликристаллического образца титаната стронция. Возрастание проницаемости при низких температурах наблюдается у всех образцов, что указывает на существование максимума проницаемости в области низких температур. Величина ε при комнатной температуре у титаната стронция, полученного из расплава карбонатов, равна 340, а $\mathrm{tg}\delta = (3 \div 5) \cdot 10^{-4}$. По Меркеру, ε равна 310, а тангенс угла потерь равен $3 \cdot 10^{-4}$. Кристаллы, выращенные из расплава фторида калия, имеют пониженные значения проницаемости (рис. 9, кривая *2*). После прогрева температурный ход и величина проницаемости кристаллов приближаются к значениям для кристаллов, выращенных из карбонатов.

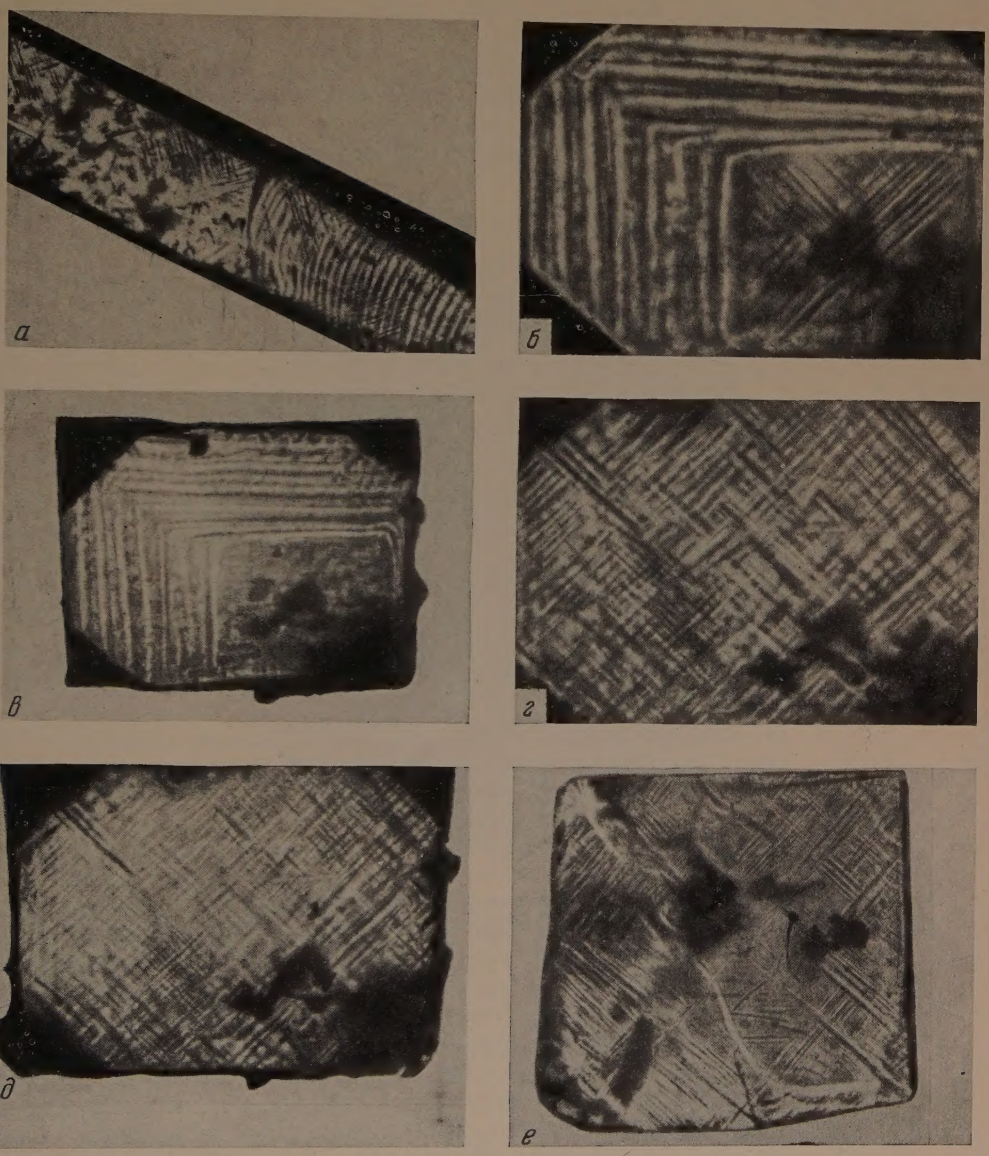


Рис. 4. Вид доменной структуры $BaTiO_3$ при различных температурах: *а* — слоистая и доменная структура кристаллов при 26° (точка Кюри этих кристаллов 110°); *б* — слоистая и доменная структура при температуре 63° (немного ниже точки Кюри для данного экземпляра кристалла); *в* — тот же кристалл, что и *б*, но при 70°,— доменное строение исчезло, слоистое осталось без изменений; *г* — смешанная структура того же кристалла, нагретого выше точки Кюри до полного исчезновения доменной структуры и затем охлажденного до 30°; *д* — тот же кристалл при 26°; *е* — секториальное строение и доменная структура кристаллов другой партии при 20°

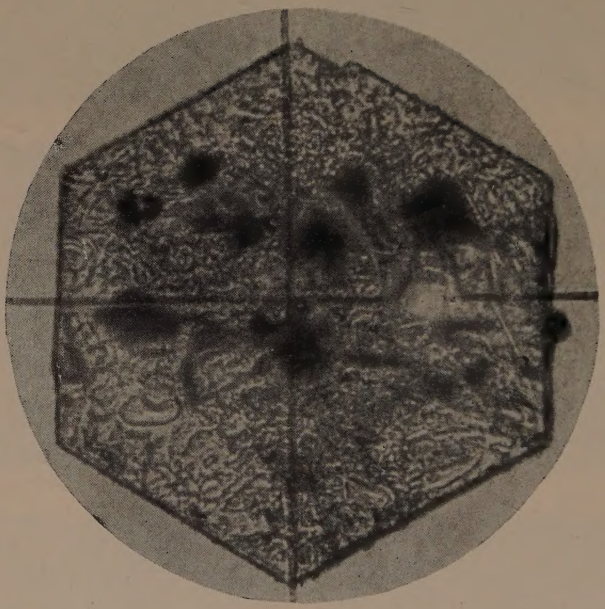


Рис. 13. Гексагональный пластинчатый кристаллик, выросший внутри раковины

Монокристаллы твердых растворов $(Ba,Sr)TiO_3$

Монокристаллы выращивались из растворов соответствующих смесей титанатов бария и стронция в расплаве фтористого калия. Диэлектрические параметры таких монокристаллов сильно меняются после термической обработки. После отжига при 1350° в течение 3 час кристаллы темнели, но приобретали нормальные сегнетоэлектрические свойства. На рис. 7 кривые *1* и *4* представляют соответственно зависимости проницаемости у кристаллов с 10 и 50% титаната стронция от температуры до отжига. Температурная зависимость ε после отжига дается соответственно кривыми

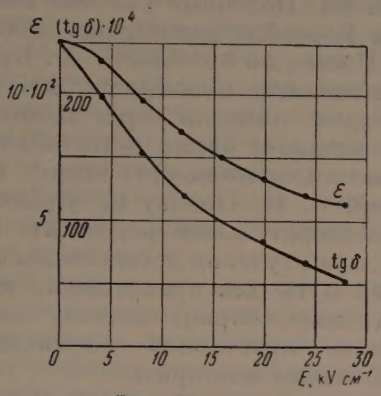


Рис. 10

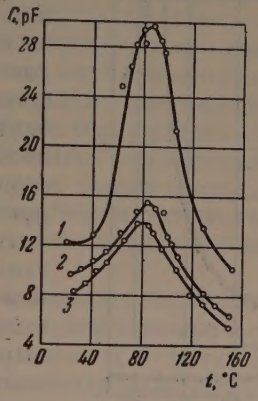


Рис. 11

Рис. 10. Зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости и tg δ (при частоте 10^6 Hz) для кристалла 10 % $SrTiO_3$ — 90 % $BaTiO_3$ от напряженности постоянного смещающего поля

Рис. 11. Влияние смещающего постоянного поля E на зависимость емкости кристалла 10 % $SrTiO_3$— 90 % $BaTiO_3$ от температуры. Измерения проведены при частоте 10^6 Hz. *1* — $E=0$; *2* — $E=8$; *3* — $E=16{,}9$ kV $см^{-1}$

2 и *5*. Ясно выраженный пик проницаемости наблюдается теперь вблизи температур, соответствующих точкам Кюри поликристаллических твердых растворов тех же концентраций. Аналогично влияет термообработка на монокристаллы $(Ba,Sr)TiO_3$ промежуточных концентраций. Температурный ход tgδ у монокристалла с 10% титаната стронция после отжига изображен на рис. 7 (кривая *3*). Осциллографирование показало, что до термической обработки кристалла петли гистерезиса подобны петлям Релея; после отжига петли гистерезиса принимают обычный для сегнетоэлектриков вид. У кристаллов, прошедших термическую обработку, нелинейные свойства проявляются также в зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности смещающего постоянного поля. На рис. 10 показаны зависимости реверсивной проницаемости и тангенса угла потерь от поля для кристалла с 10% $SrTiO_3$ при частоте 10^6 Hz. На рис. 11 для того же состава приведена температурная зависимость емкости при наличии смещающего поля. В точке Кюри под полем 16 kV $см^{-1}$ емкость уменьшается более чем в два раза. Влияние приложенного постоянного поля сказывается далеко за точкой Кюри. Образцы, не прошедшие отжига, имеют заметно меньшую зависимость ε и tgδ от смещающего поля.

Кристаллизация при затвердевании расплава титаната бария

Статтон в 1951 г. [37] сделал попытку изучения фазовой диаграммы $BaO—TiO_2$; измерения проводились в вакууме. Так как при нагревании в вакууме титанаты меняют свои свойства и легко переходят в метастабильные состояния, результаты Статтона надо рассматривать как ориенти-

ровочные. Тжебятовский, Друс и Берак в 1954 г. выполнили исследования той же диаграммы плавкости более надежными методами [38].

В настоящее время в литературе имеются новые данные по этому вопросу [39]. Температура плавления метатитаната бария, по данным разных авторов, лежит в интервале 1610 ÷ 1700°. При таких температурах исключается применение и платиновой и кварцевой посуды. Корундизовые и циркониевые тигли тоже не применимы. Довольно стойкими оказались хромомагнезитовые изделия. Однако они сильно впитывают титанат бария. Поэтому целесообразно использовать методы плавки без тиглей. Подобные условия имеют место в методе Вернейля для выращивания корундов. С. К. Попов, по просьбе Б. М. Вула, пробовал приготовить монокристаллы титаната бария методом посыпки через пламя. Ввиду наличия у титаната бария метастабильных состояний и высокотемпературного фазового превращения С. К. Попову не удалось получить удовлетворительный результат. Как указано ранее, при изучении метастабильных состояний найден путь для превращения их в нормальный титанат бария, поэтому опыты по выращиванию кристаллов посыпкой через пламя необходимо повторить.

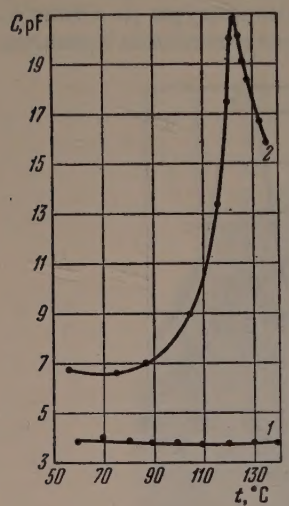


Рис. 12. Приобретение сегнетоэлектрических свойств гексагональным титанатом бария в результате отжига: *1* — несегнетоэлектрический гексагональный кристалл, *2* — тот же кристалл после отжига (структура типа перовскита)

Для получения монокристаллов из расплава в условиях, исключающих соприкосновение расплавленного материала со стенками тиглей, мы проводили опыты по способу, основанному на плохой теплопроводности и большой вязкости титаната бария. В достаточной массе титаната бария можно доводить до плавления только центральную часть, так что наружные части его играют как бы роль тигля. В этом случае под затвердевшей коркой образуются раковины, заполненные кристаллами. В большинстве случаев при этом получаются тонкие, маленькие пластинки.

Изучение диэлектрических параметров на поликристаллических таблетках, вырезанных из подвергавшегося переплавке титаната бария, показало, что после соответствующего старения диэлектрические параметры остаются такими же, как у поликристаллической керамики, полученной по обычной технологии. Рентгеноструктурные съемки подтвердили, что после переплавки сохраняется структура типа перовскита. Однако отдельные монокристаллы, выделенные из переплавленной массы, были несегнетоэлектрическими и принадлежали к известной гексагональной модификации титаната бария.

Среди застывших расплавов наблюдались сплошные прозрачные, как стекло, участки. Они не имели явной внешней огранки кристалла, но по своему строению являлись монокристалльными участками. Кинескопическое исследование в поляризованном свете обнаруживает типичную картину для одноосного кристалла. На таких образцах было исследовано двойное лучепреломление и показатель преломления в видимой части спектра. Сегнетоэлектрические свойства у таких образцов отсутствуют. После длительного отжига они постепенно появляются (рис. 12): до отжига проницаемость не велика и почти не меняется с температурой в широком интервале; после отжига в том же интервале при 120° обнаруживается острый пик. Таким образом, гексагональная структура исчезает и сменяется свойственной для низких температур структурой перовскита.

К сожалению, при отжиге обнаруживается помутнение. Близость двух модификаций по плотности и по энергии решетки, сравнительно легкое превращение одной из них в другую и еще некоторые соображения дают основания продолжать опыты для установления условий превращения без образования помутнения.

В застывших плавках встречаются в большом количестве отдельные, хорошо ограненные гексагональные кристаллы. Их бывает много в полостях и раковинах (рис. 13). Много кристалликов образуется внутри застывших капель расплава титаната бария, падающих в воздухе с достаточной высоты. Кристаллы, образованные внутри таких капель, оптически однородны (прозрачны). Интересно отметить, что внутри капель встречаются рядом гексагональные пластинки и кубики, отличающиеся, кроме того, окраской (светло-желтые и черные). По недавно опубликованным данным [6], Меркеру удалось получить большие и хорошие кристаллы (правда, титаната стронция, а не бария) по методу посыпки через пламя. У Меркера кристаллы получались тоже с аномалиями, подобными тем, которые описаны нами. Такие аномалии легко устраняются путем дополнительной термической обработки. По-видимому, технология получения большого кристалла, описанного Хиппелем [4], тоже требует дополнительной термической обработки кристаллов.

Большой опыт получения кристаллов сегнетоэлектриков показал, что условия кристаллизации сильно влияют на их сегнетоэлектрические свойства. Возможность существования твердых веществ в метастабильных состояниях особенно резко выражена у сегнетоэлектриков, которые после затвердевания могут длительное время находиться в состояниях, далеких от равновесия. В связи с этим и становится понятной такая большая роль термической обработки и явления обратимого старения. Эти особенности свойств сегнетоэлектриков следует иметь в виду при разработке методов выращивания кристаллов.

Научно-исследовательский
физико-математический институт
при Ростовском н/Д гос. университете
им. В. М. Молотова

Цитированная литература

1. Blattner H., Känzing W., Merz W., Helv. Phys. Acta, **22**, 35 (1949).
2. Kay H. F., Rhodes R. G., Nature, **160**, 126 (1947).
3. Matthias B., Phys. Rev., **73**, 808 (1948).
4. Hippel A., ZS. f. Phys., **133**, 158 (1952).
5. Remeika S. P., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 940 (1954).
6. Merker L., Trans. Amer. Inst. Mining Eng., **7**, 645 (1955).
7. Беляев И. Н., Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Фесенко Е. Г., ДАН СССР, **78**, 875 (1951).
8. Беляев И. Н., Новосильцев Н. С., Фесенко Е. Г., Ходаков А. Л., ЖЭТФ, **23**, 211 (1952).
9. Беляев, И. Н., Новосильцев Н. С., Фесенко Е. Г., Ходаков А. Л., ДАН СССР, **83**, 875 (1952).
10. Беляев И. Н., Ходаков А. Л., ЖЭТФ, **22**, 376 (1952).
11. Фесенко Е. Г., ДАН СССР, **88**, 785 (1953).
12. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., ЖТФ, **17**, 651 (1947).
13. Ходаков А. Л., ЖТФ, **20**, 529 (1950).
14. Новосильцев Н. С., ЖТФ, **20**, 809 (1950).
15. Беляев И. Н., Ученые записки РГУ, **16**, 77 (1951).
16. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Шульман М. С., ДАН СССР, **83**, 829 (1952).
17. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Шульман М. С., ЖТФ, **22**, 336 (1952).
18. Фесенко Е. Г., Слабченко А. Г., ЖТФ, **24**, 1288 (1954).
19. Беляев И. Н., Ходаков А. Л., Шолохович М. Л., ЖФХ, **27**, 376 (1953).
20. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., ЖЭТФ, **27**, 94 (1954).
21. Беляев И. Н., Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Труды НИФМП, **27**, 67 (1955).

22. Беляев И. Н., Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Труды НИФМИ, 27, 63 (1955).
23. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Шульман М. С., Труды НИФМИ, 27, 9 (1955).
24. Ходаков А. П., Шульман М. С., Труды НИФМИ, 27, 25 (1955).
25. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Ученые записки РГУ, 32, 147 (1955).
26. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., ЖТФ, 26, 51 (1956).
27. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., ЖТФ, 26, 310 (1956).
28. Кау Н. F., J. Phys. Soc., 18, 230 (1955).
29. Беляев И. Н., Шолохович М. Л., ДАН СССР, 77, 51 (1951).
30. Шолохович М. Л., Беляев И. Н., ЖОХ, 24, 216 (1954).
31. Беляев И. Н., Шолохович М. Л., Баркова Г. В., ЖОХ, 24, 211 (1954).
32. Беляев И. Н., Шолохович М. Л., Труды НИФМИ, 27, 43 (1955).
33. Беляев И. Н., Шолохович М. Л., Труды НИФМИ, 27, 55 (1955).
34. Шолохович М. Л., Беляев И. Н., ЖОХ, 24, 218 (1954).
35. Шолохович М. Л., Баркова Г. В., ЖОХ, 25, 1255 (1955).
36. Беляев И. Н., Шолохович М. Л., Баркова Г. В., ЖНХ, 1, 1026 (1956).
37. Statton W. O., J. Chem. Physics, 19, 33 (1951).
38. Trzebiatowski W., Drus M., Berak S., Roczniki chemii, 28, 21 (1954).
39. Rose D. E., Roy R., J. Amer. Cer. Soc., 38, 102 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Е. Г. ФЕСЕНКО, О. П. КРАМАРОВ, А. Л. ХОДАКОВ и М. Л. ШОЛОХОВИЧ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $PbTiO_3$ И МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Ba,Pb)TiO_3$

Монокристаллы титаната свинца, полученные впервые кристаллизацией их из расплава смеси V_2O_5 — PbO — TiO_2, были описаны ранее [1, 2]. Позднее [3, 4] была отмечена возможность применения расплава силиката натрия в качестве солевого растворителя для получения монокристаллов $BaTiO_3$.

В настоящее время нами установлено, что для получения монокристаллов $PbTiO_3$ в качестве флюса может также быть применен расплав метабората свинца. Последний весьма удобен для этой цели, так как дает возможность получать кристаллы $PbTiO_3$ при сравнительно низких температурах (900÷700°). К сожалению, метаборат свинца не может быть использован в качестве растворителя для получения монокристаллов твердых растворов $(Ba,Pb)TiO_3$ при низких температурах: в расплаве, содержащем $Pb(BO_2)_2$ и $BaTiO_3$, имеет место реакции обмена, в результате чего из него кристаллизуется $PbTiO_3$.

Для получения кристаллов твердых растворов $(Ba,Pb)TiO_3$ в качестве солевого растворителя нами был применен фтористый калий. Охлаждением расплавов смесей KF, $PbTiO_3$ и $BaTiO_3$, взятых в различных соотношениях, может быть получен непрерывный ряд твердых растворов $(Ba,Pb)TiO_3$. Это следует из изученной нами диаграммы плавкости сечения K_2F_2 — $BaTiO_3$ — $PbTiO_3$ с последующим рентгеноструктурным исследованием твердых фаз. Кристаллы $PbTiO_3$ отмываются от KF растворением последнего в воде.

В данной работе описаны свойства монокристаллов $PbTiO_3$, полученных кристаллизацией из расплавов силиката натрия, метабората свинца, а также свойства кристаллов твердых растворов $(Ba,Pb)TiO_3$. Монокристаллы в большинстве случаев выращивались в платиновой чашке в печи с нихромовой обмоткой. Температура печи регулировалась при помощи электронного терморегулятора.

В дальнейшем мы будем пользоваться следующими обозначениями:

Кристаллы партии I — кристаллы $PbTiO_3$, выращенные и описанные ранее [1].

Кристаллы партии II — монокристаллы $PbTiO_3$, полученные при медленном охлаждении расплава 80% $Pb(BO_2)_2$ + 20% $PbTiO_3$* с 900 до 680°. Монокристаллы отделялись путем обработки сплава концентрированной азотной кислотой и последующего растворения продуктов реакции водой. В отличие от ранее описанных кристаллов и кристаллов $PbTiO_3$, выращенных из расплава силиката натрия, кристаллы $PbTiO_3$, полученные кристаллизацией из расплава $Pb(BO_2)_2$, прозрачны, светло-желтого цвета, ограничены формами: {100}, {110} и {111}.

Кристаллы партии III выращены из расплава 50% Na_2SiO_3 + +50% $PbTiO_3$ в открытом корундовом тигле. Расплав выдерживался при температуре 1100° до полного растворения, а затем медленно охлаждался до 850°. Полученные кристаллы непрозрачны, ограничены формами {100}.

* В этой статье % всюду молекулярные.

Кристаллы партии IV выращены из расплава 88% KF + 12% от состава 60% $PbTiO_3$ + 40% $BaTiO_3$ медленным охлаждением расплава с 940 до 780°. В отличие от других партий, кристаллы этой партии выращены в закрытой платиновой чашке. Как показал рентгеноструктурный анализ, полученные монокристаллы имели состав, отвечающий соотношению между компонентами, взятыми при кристаллизации, т. е. 60% $PbTiO_3$ и 40% $BaTiO_3$.

Кристаллы партии V выращены из расплава 92% KF + 8% от состава 50% $PbTiO_3$ + 50% $BaTiO_3$ в открытой платиновой чашке. Расплав длительно выдержан при 860° и затем медленно охлажден до полного затвердевания. Состав полученных монокристаллов значительно отличается от состава заложенной смеси. Кристаллы коричневого цвета, небольшой прозрачности ограничены формами {100}. Среди наиболее мелких много совершенно прозрачных шестигранных пластиночек.

Структура и оптические свойства

Структурный тип, симметрия и размеры ячеек описанных выше монокристаллов определялись порошковыми методами рентгеноструктурного анализа. По обычным порошковым рентгенограммам была установлена принадлежность монокристаллов указанных в табл. 1 партий к структурному типу перовскита с тетрагональной ячейкой. Параметры их и температурные изменения рассчитывались по рентгенограммам, полученным в камере типа РКЭ [5], приспособленной [6] для съемок при различных температурах. В зависимости от величины и отношения параметров фокусировались линии, для которых $\Sigma h_i^2 = 24$, 25 или 26. Съемки велись на нефильтрованном Cu-излучении.

Параметры кристаллов некоторых партий приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ партий	Параметры, Å		Спонтанная деформация
	c	a	
I	4,147	3,902	0,063
II	4,151	3,900	0,064
V	4,037	3,965	0,018

Из данных таблицы видно возрастание спонтанной деформации с ростом содержания свинца.

Графики (рис. 1 и 2) иллюстрируют температурные изменения параметров твердого раствора партии IV и чистого титаната свинца партии II соответственно.

Температурный ход параметров твердого раствора не содержит каких-либо аномалий и весьма близок по характеру к описанному ранее [6] для поликристаллических образцов. В случае же монокристаллов титаната свинца (рис. 2) наблюдаются аномалии: в широком интервале температур объем линейно убывает с ростом температуры, непосредственно вблизи точки Кюри линейность нарушается; общее уменьшение объема при повышении температуры с 20 до 490° несколько более 1% (0,75 Å^3).

В линейной области изменений средний коэффициент расширения отрицателен и равен $2{,}8 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$. Заслуживает внимания и более резкое изменение размеров параметров a и c в точке Кюри, чем это имело место для поликристаллических образцов $PbTiO_3$. Наблюдаемые изменения в точке Кюри говорят в пользу фазового перехода I рода.

Оптические свойства кристаллов изучались при помощи поляризационного микроскопа, предметный столик которого был оборудован нагревателем, позволявшим вести наблюдения при высоких температурах.

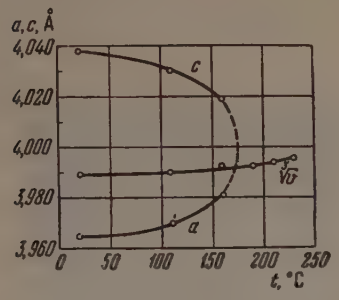


Рис. 1

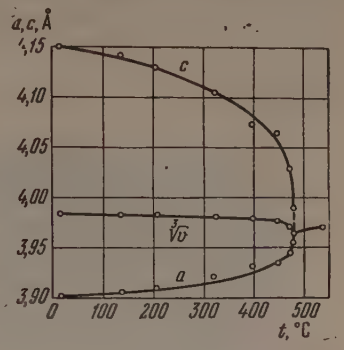


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины параметров *a* и *c* твердого раствора $(Ba,Pb)TiO_3$ (партия IV) от температуры

Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для монокристаллов $PbTiO_3$ (партия II)

Наблюдалось доменное строение у кристаллов всех партий титаната свинца и твердого раствора (партии V). Один из кристаллов $PbTiO_3$ (0,4 мм) партии II до и после точки Кюри показан на рис. 3 (см. вклейку II). Средние показатели преломления кристаллов различных партий, определенные иммерсионным методом в сплаве S-Se, сведены в табл. 2.

Таблица 2

№ партий	Показатель преломления
I	2,65
II	2,71
V	2,52

Диэлектрические свойства

Диэлектрические свойства полученных монокристаллов $PbTiO_3$ и $(Ba,Pb)TiO_3$ изучались в интервале температур от комнатной до 400° на куметре КВ-1. Для измерения электропроводности был использован ламповый мегометр МОМ-2М.

Для измерений отбирались кристаллы, по возможности имеющие две плоскопараллельные грани, на которые вжиганием серебра при температуре 600—650° наносились электроды.

Монокристаллы $PbTiO_3$

В ранее опубликованной работе [1] приводились данные измерений диэлектрических параметров у кристаллов I. Согласно этим данным, диэлектрическая проницаемость $PbTiO_3$ при комнатной температуре на частоте 10^7 Hz равна 150 и $\operatorname{tg}\delta = 30 \cdot 10^{-2}$. Эти кристаллы были темно-коричневого цвета и содержали, по-видимому, большое количество примесей, чем можно объяснить большую электропроводность и угол потерь. Это также подтверждается резким уменьшением $\operatorname{tg}\delta$ при увеличении частоты.

Монокристаллы II, как было указано выше, представляют собой прозрачные кристаллы и, вероятно, имеют значительно меньше примесей. При частоте 10^6 Hz и комнатной температуре у них $\operatorname{tg}\delta = 7 \cdot 10^{-2}$, а у некоторых, особо прозрачных, кристаллов — даже порядка $1—2 \cdot 10^{-2}$. Диэлектрическая проницаемость у монокристаллов II меньше, чем у монокристаллов I, и при комнатной температуре составляет 85.

Кристаллы титаната свинца партии III имели примерно такую же диэлектрическую проницаемость, как кристаллы II, и еще меньший угол потерь при комнатной температуре.

Температурные зависимости ε и tg δ для всех трех видов монокристаллов титаната свинца представлены на рис. 4, где *1*, *2* и *3* — кривые

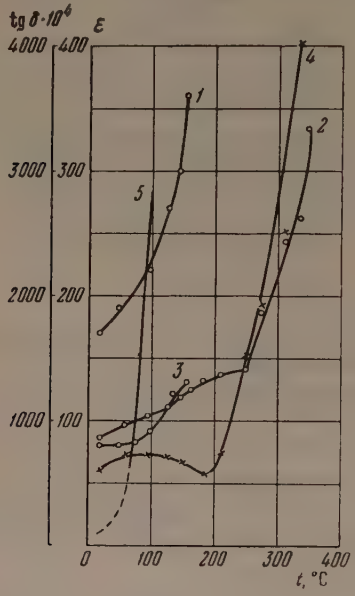


Рис. 4

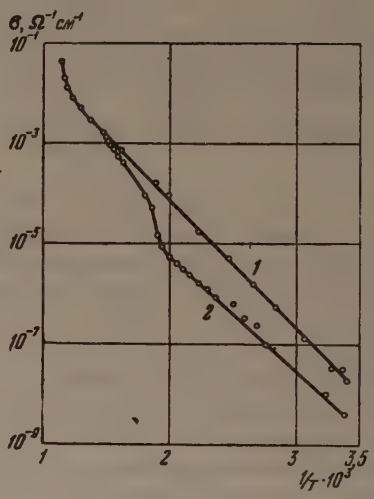


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость ε и tg δ для монокристаллов $PbTiO_3$ различных партий от температуры: *1* — ε в I партии, *2* — ε во II партии, *3* — ε в III партии, *4* — tg δ во II партии, *5* — tg δ в III партии

Рис. 5. Зависимость электропроводности кристаллов $PbTiO_3$ от температуры для монокристаллов разных партий: *1* — I партии, *2* — II партии

$\varepsilon = f(t)$ соответственно для партий I, II и III, а *4* и *5* — кривые tg δ для партий II и III.

Определение точки Кюри из-за температурного роста электропроводности оказалось для новых кристаллов так же невозможно, как и для партии I, хотя электропроводность их значительно меньше (рис. 5, кривая *1* относится к кристаллам I, а кривая *2* — к кристаллам II).

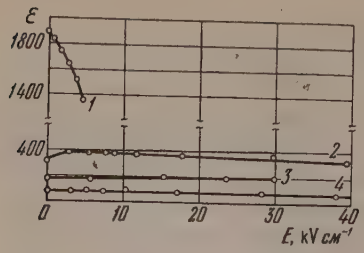


Рис. 6. Зависимость реверсивной диэлектрической проницаемости при частоте 10^6 Hz от постоянного смещающего поля, для кристаллов сегнетоэлектриков: *1* — $BaTiO_3$, *2* — $(Ba,Pb)TiO_3$ (партия V), *3* — $(Ba,Pb)TiO_3$ (партия IV), *4* — $PbTiO_3$

Измерения в сильных полях низкой частоты на осциллографической установке показали, что из-за большого внутреннего поля в титанате свинца не удается получить насыщение при комнатных температурах: при $E = 8$ kV см$^{-1}$ осциллограммы петли гистерезиса почти не отличаются от фигур Релея.

Наличием большого внутреннего поля можно также объяснить практическое постоянство реверсивной диэлектрической проницаемости в смещающем постоянном поле до 50 kV см$^{-1}$ (кривая *4*, рис. 6).

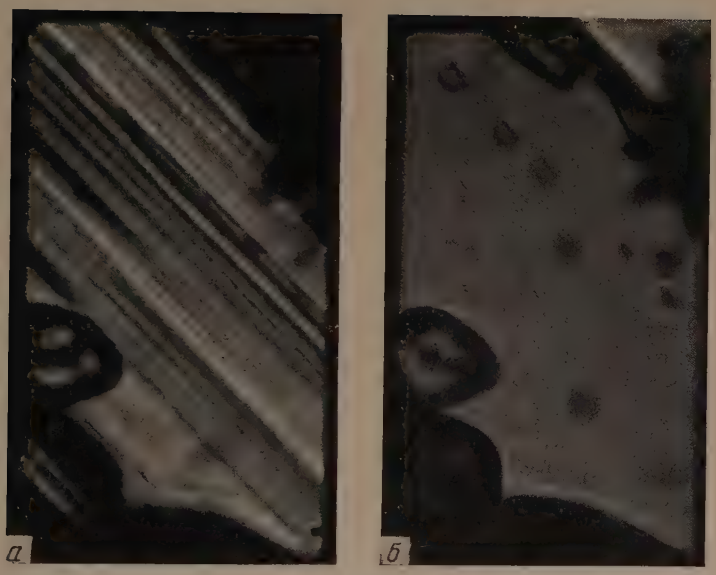


Рис. 3. Доменная структура кристалла $PbTiO_3$ из партии II: *а*—при нагреве до точки Кюри; *б* — при нагреве после точки Кюри

Монокристаллы твердых растворов $(Ba,Pb)TiO_3$

Наиболее полно мы обследовали монокристаллы твердых растворов (партии IV и V). Температурный ход диэлектрической проницаемости кристаллов этих партий приведен на рис. 7, где для сравнения нанесен также температурный ход ε для монокристаллов $BaTiO_3$ (кривая *1*) и $PbTiO_3$ партии II (кривая *4*). Из графика температурного хода ε следует, что монокристаллы имеют ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства.

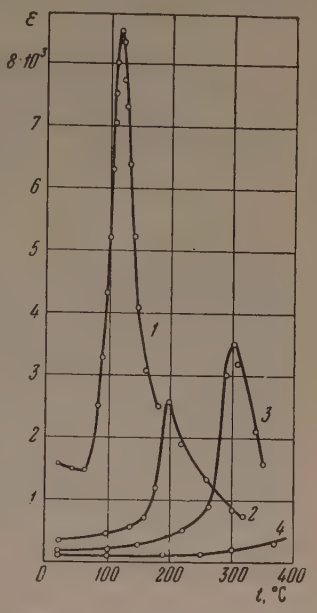


Рис. 7. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для кристаллов твердых растворов $(Ba,Pb)TiO_3$ и кристаллов $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$: *1* — $BaTiO_3$, *2* — $(Ba,Pb)TiO_3$ (партия IV), *3* — $(Ba,Pb)TiO_3$ (партия V); *4* — $PbTiO_3$ (партия II)

Диэлектрическая проницаемость в точке Кюри для кристаллов партии V возрастает по сравнению со значениями ε при комнатной температуре более чем в 17 раз, а для кристаллов IV — в 6 раз. Нисходящие ветви кривых $\varepsilon = f(t)$ за точкой максимума идут более полого, чем восходящие, и удовлетворяют закону Кюри — Вейса. Постоянная Кюри — Вейса для партии V равна $1{,}7 \cdot 10^5$, для партии IV — $1{,}4 \cdot 10^5$.

Реверсивная диэлектрическая проницаемость измерена при частоте 10^6 Hz и приведена на рис. 6. Приложение смещающего поля в зависимости от содержания $PbTiO_3$ в твердом растворе $(Ba,Pb)TiO_3$ по-разному изменяет диэлектрическую проницаемость монокристаллов: если для кристалла IV (кривая *3*) в полях до 30 kV $см^{-1}$ смещающее поле увеличивает величину ε, то для кристалла V (кривая *2*) увеличение ε наблюдается лишь при небольших полях (до 3 kV $см^{-1}$), а при бо́льших значениях E (вплоть до 40 kV $см^{-1}$) диэлектрическая проницаемость уменьшается, возвращаясь к первоначальному значению. На рис. 6 приведен также для сравнения ход реверсивной диэлектрической проницаемости для $BaTiO_3$ (кривая *1*) и $PbTiO_3$ партии II (кривая *4*).

Как было показано [7, 8], монокристаллы и твердые растворы $(Ba,Sr)TiO_3$, полученные из фторидов, приобретают обычные сегнетоэлектрические свойства только после специальной термической обработки (прогрева при 1300° в течение 1 часа). Рассматриваемые выше твердые растворы $(Ba,Pb)TiO_3$ не проходили никакой термической обработки и имели ярко выраженные сегнетоэлектрические характеристики (рис. 7).

Выводы

1. На основании проведенных ранее физико-химических исследований ряда новых систем нами были получены монокристаллы различных твердых растворов $(Ba,Pb)TiO_3$ с различным содержанием компонентов. Из расплавов силиката натрия и метабората свинца были выращены монокристаллы $PbTiO_3$.

2. Все полученные кристаллы принадлежат к структурному типу перовскита с тетрагональной ячейкой. Спонтанная деформация возрастает с ростом содержания свинца. Температурный ход параметров $PbTiO_3$ и твердого раствора $(Ba,Pb)TiO_3$ говорит в пользу наличия фазового перехода I рода.

3. Оптическими исследованиями установлено наличие у кристаллов $PbTiO_3$ и у твердых растворов $(Ba,Pb)TiO_3$ доменного строения. С увеличением концентрации свинца возрастает средний показатель преломления.

4. Все кристаллы имеют характерный для сегнетоэлектриков температурный ход диэлектрической проницаемости. У некоторых составов диэлектрическая проницаемость в точке Кюри превышает значение ее при комнатной температуре примерно в 20 раз. Петли гистерезиса и ход реверсивной проницаемости подтверждают наличие у исследованных сегнетоэлектриков большого внутреннего поля.

Научно-исследовательский
физико-математический институт
при Ростовском н/Д гос. университете
им. В. М. Молотова

Цитированная литература

1. Беляев И. Н., Ходаков А. Л., ЖЭТФ, **22**, 376 (1952).
2. Беляев И. Н., Нестерова А. К., ЖОХ, **22**, 396 (1952).
3. Беляев И. Н., Шолохович М. Л., Баркова Г. В., ЖОХ, **24**, 21 (1954).
4. Шолохович М. Л., Баркова Г. В., ЖОХ, **25**, 1255 (1955).
5. Квитка С. С., Уманский М. М., Изв. АН СССР, Серия физич., **17**, 271 (1951).
6. Shirane G., Hoshino S., Suzuki K., Phys. Rev., **80**, 1105 (1950).
7. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., ДАН СССР, **85**, 1263 (1952).
8. Ходаков А. Л., Шолохович М. Л., Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., ДАН СССР, **108**, 825 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. И. СТЕХАНОВ

СТРУКТУРА ПОЛОСЫ ОН В КРИСТАЛЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ ВОДОРОДНУЮ СВЯЗЬ

Исследование колебательных спектров кристаллов, содержащих водородную связь, показывает, что распределение интенсивности в спектрах в области колебания группы ОН очень сложное и с экспериментальной стороны еще мало изучено. А между тем, спектроскопические исследования проявления водородной связи в кристаллах имеют важное значение для выяснения ряда вопросов физики твердого тела и для изучения самой водородной связи.

В наших работах [1, 2] исследовался спектр комбинационного рассеяния кристалла гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); в области спектра 3200÷3750 $см^{-1}$ была обнаружена широкая полоса, принадлежащая валентному колебанию молекулы кристаллизационной воды. Опыты с поляризованным светом показали, что эта полоса представляет собой наложение двух полос, одинаковых по виду и смещенных друг относительно друга на 90 $см^{-1}$. При охлаждении кристалла до температуры жидкого азота интенсивность полосы ОН уменьшалась и на слабом фоне наблюдался ряд достаточно резких линий.

Появление в спектре комбинационного рассеяния гипса двойной полосы ОН мы рассматриваем как результат расщепления симметричной частоты молекулы кристаллизационной воды вследствие туннельного эффекта протона, тогда как характерную тонкую структуру полосы ОН мы считаем обусловленной связью внутримолекулярных колебаний группы ОН с межмолекулярными колебаниями.

В связи с этими нашими исследованиями спектра рассеяния кристалла гипса представляет большой интерес расширить исследования этого объекта путем дальнейшего изучения его спектра комбинационного рассеяния и инфракрасного спектра поглощения, а также изучить структуру ОН полосы в других кристаллах с водородной связью. В частности, важны исследования сегнетоэлектрических кристаллов, содержащих водородную связь. По современной теории, сегнетоэлектрические свойства этих кристаллов связываются со смещением протонов вдоль линий водородных связей. Поэтому в настоящей работе мы предприняли тщательные исследования спектра комбинационного рассеяния гипса, сегнетовой соли, дигидрофосфата аммония и дигидрофосфата натрия в высокочастотной части спектра и инфракрасного спектра поглощения гипса в области первого обертона ОН-колебания. Кристалл $NaH_2PO_4.2H_2O$ не является сегнетоэлектриком, тем не менее, изучение его спектра интересно, так как в кристалле имеется водородная связь.

При исследовании спектров комбинационного рассеяния кристаллов мы пользовались установкой [3], которая позволяла получать четкие спектры рассеяния от резонансной линии ртути 2537 Å. Фотографирование спектра производилось при помощи кварцевого спектрографа Цейсса Q-24 с дисперсией 10,6 Å $мм^{-1}$ в области 3500 $см^{-1}$. Спектры кристаллов изучались при различной ориентации их кристаллографических осей по отношению к осям пучков возбуждающего и рассеянного света. Инфра-

2*

красный спектр поглощения гипса исследовался на двойном кварцевом монохроматоре Мюллера—Хильгера, который в области 6500 $см^{-1}$ имеет дисперсию 55 Å $мм^{-1}$. В качестве приемника инфракрасного излучения применялось фотосопротивление PbS.

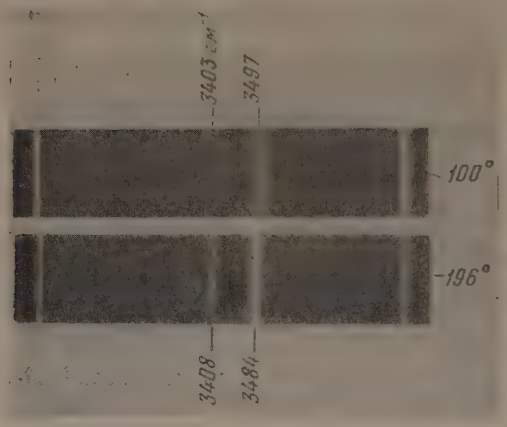


Рис. 1. Основные линии OH-полосы спектра комбинационного рассеяния гипса при температурах кристалла 100 и —196°

На рис. 1 представлены спектры комбинационного рассеяния гипса в высокочастотной части спектра, полученные при температурах кристалла 100 и —196°. Оба спектра были сфотографированы с экспозицией ~20 мин. Из этих спектрограмм ясно видно, что спектр рассеяния гипса в области колебания группы OH состоит из двух интенсивных комбинационных линий*. Частоты этих линий при температуре кристалла —196° равны $\nu_1 = 3408$ и $\nu_2 = 3484$ $см^{-1}$, а при комнатной температуре соответственно 3405 и 3495 $см^{-1}$. Нагревание кристалла до 100° приводит к смещению линий в разные стороны спектра: линия ν_1 смещается в сторону малых частот, на $\Delta\nu_1 = 5$ $см^{-1}$, а ν_2 — наоборот, в сторону высоких частот, на $\Delta\nu_2 = 13$ $см^{-1}$. В результате такой резко различающейся температурной зависимости линий ν_1 и ν_2

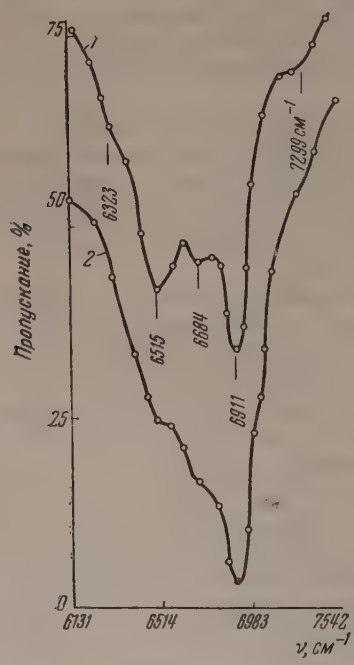


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения гипса в области первого обертона OH-колебания, соответствующие двум ориентациям кристалла: *1* — направление оси *b* совпадает с направлением падающего света, *2* — ось *b* перпендикулярна к направлению падающего света

ширина наблюдаемого дублета значительно изменяется с температурой. При повышении температуры кристалла от —196 до 100° ширина дублета увеличивается с 76 до 94 $см^{-1}$. Изменение ширины дублета отчетливо видно при сравнении двух спектров, представленных на рис. 1.

* Увеличение экспозиции до 7 час дало возможность обнаружить в этом месте спектра широкую полосу, имеющую сложное строение [1].

Ифракрасные спектры поглощения гипса в области первого обертона валентного колебания группы OH приведены на рис. 2*. Спектр *1* соответствует ориентации кристалла, при которой направление оси *b* кристалла совпадает с направлением падающего света; спектр *2* характерен для

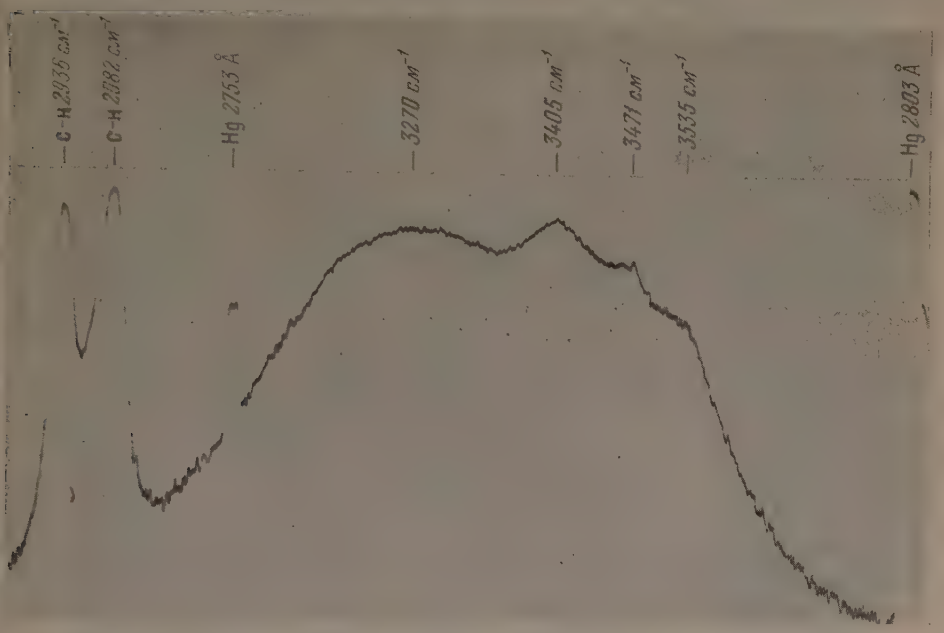


Рис. 3. Микрофотограмма спектра рассеяния сегнетовой соли

случая, когда направление оси *b* кристалла перпендикулярно относительно оси пучка падающего света. В обоих случаях толщина образца была одинаковая и равна 1,2 мм.

Как показывает рассмотрение полученных кривых, в инфракрасном спектре гипса наблюдается сложная картина. В спектре *1* отчетливо проявляются два максимума поглощения 6515 и 6911 $см^{-1}$ и один более слабый максимум у 6684 $см^{-1}$. Кроме того, достаточно ясно видно небольшое поглощение около 7299 и 6323 $см^{-1}$. Спектр *2*, соответствующий второй ориентации кристалла, заметно отличается от спектра *1*: наблюдающаяся в спектре *1* интенсивная полоса поглощения 6515 $см^{-1}$ становится гораздо более слабой в спектре *2*, тогда как интенсивность полосы 6911 $см^{-1}$ несколько возрастает. Что же касается полосы 6684 $см^{-1}$, то она, по-видимому, не изменяется при переходе от одной ориентации кристалла к другой.

Микрофотограммы полученных нами спектров комбинационного рассеяния кристаллов сегнетовой соли, дигидрофосфата аммония и дигидрофосфата натрия в области колебания группы OH представлены на рис. 3—6.

Спектр сегнетовой соли, приведенный на рис. 3, соответствует ориентации, при которой ось *b* кристалла была параллельна оси пучка возбуждающего света. Наблюдение рассеянного света производилось в направлении оси *c*. Из рассмотрения этой микрофотограммы следует, что полоса OH в сегнетовой соли очень широкая и имеет сложное строение. С коротковолновой стороны спектра полоса начинается у комбинационных линий 2936 и 2982 $см^{-1}$, которые принадлежат CH-колебаниям, и тянется до 3740 $см^{-1}$, т. е. имеет протяженность около 800 $см^{-1}$. На фоне полосы можно отметить четыре максимума интенсивности с частотами: 3270, 3405,

* Исследование инфракрасных спектров поглощения гипса проводилось вместе с И. И. Новаком.

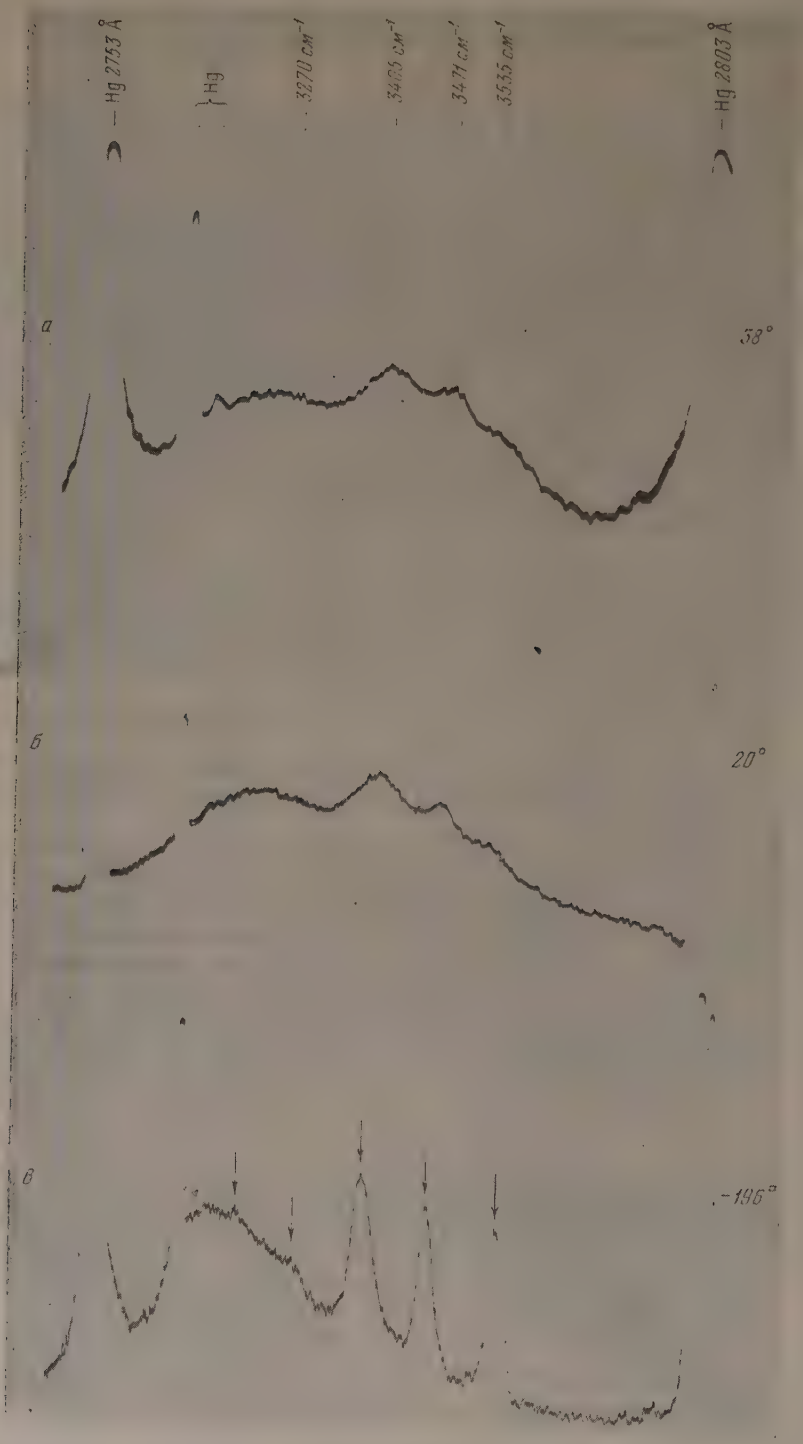


Рис. 4. Микрофотограммы спектров рассеяния сегнетовой соли при температурах кристалла 38, 20 и —196°

3471 и 3535 см$^{-1}$, из которых максимум 3270 см$^{-1}$ имеет очень большую ширину, три другие максимума значительно у́же.

Нагревание кристалла сегнетовой соли от 20 до 38° приводит к небольшому изменению в распределении интенсивности в полосе OH. Широкий максимум 3270 см$^{-1}$ с повышением температуры несколько уменьшается в интенсивности и сглаживается, остальные три максимума становятся менее резкими. Это видно при сравнении микрофотограмм *а* и *б* рис. 4.

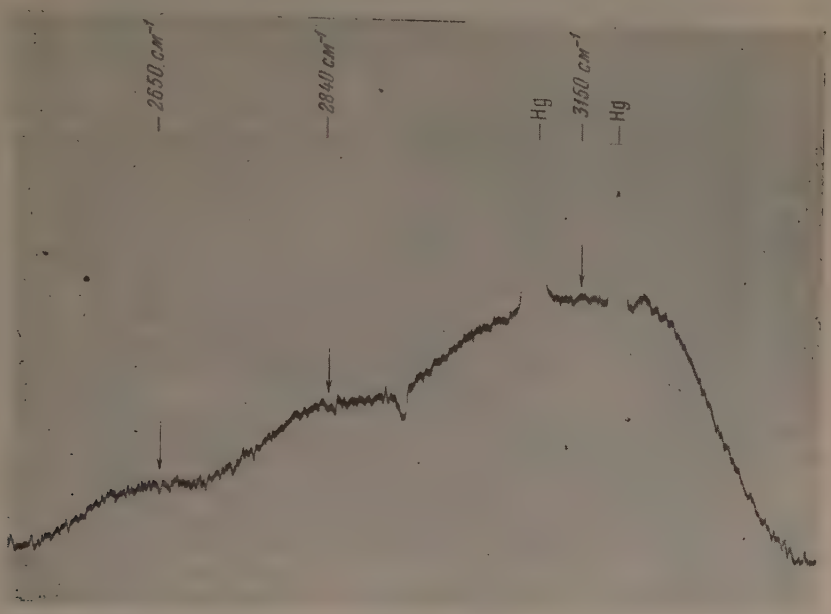


Рис. 5. Микрофотограмма спектра рассеяния дигидрофосфата аммония

Гораздо сильнее спектр сегнетовой соли изменяется при охлаждении кристалла до температуры —196°. Приведенная на рис. 4 микрофотограмма *в* показывает, что в этом случае вместо трех максимумов интенсивности 3405, 3471 и 3535 см$^{-1}$ полосы OH наблюдаются отдельные, резкие и интенсивные комбинационные линии, а на месте широкого максимума 3270 см$^{-1}$ сохраняется участок сплошного спектра протяженностью около 300 см$^{-1}$. При тщательном изучении этого участка сплошного спектра мы обнаружили на его фоне слабый дублет 3280—3345 см$^{-1}$, который достаточно хорошо заметен и на микрофотограмме *в* (стрелками).

На рис. 5 представлен спектр комбинационного рассеяния монокристалла $NH_4H_2PO_4$, который получен при такой ориентации кристалла, когда его ось *c* была параллельна оси пучка падающего света. Как видно из микрофотограммы, в интервале частот 2400÷3400 см$^{-1}$ наблюдается сплошной спектр с тремя очень широкими, но достаточно ясно выраженными максимумами, лежащими около частот 2650, 2840 и 3150 см$^{-1}$.

Спектр комбинационного рассеяния дигидрофосфата натрия в области OH-колебания представлен на рис. 6. Как показывает микрофотограмма, в спектре этого кристалла наблюдается широкая полоса 3230—3500 см$^{-1}$ и одна резкая линия 3559 см$^{-1}$. На приведенной микрофотограмме также видно, что указанная полоса состоит из двух дублетов, которым соответствуют частоты 3263—3322 и 3396—3454 см$^{-1}$. Первый дублет практически не заметен на микрофотограмме, но достаточно хорошо заметен на фотографиях спектра.

При исследовании высокочастотной части спектра рассеяния кристалла $NaH_2PO_4.2H_2O$ мы получили очень четкие фотографии спектра и в об-

ласти более низких частот. На этих спектрограммах вблизи возбужда
щей линии были обнаружены резкие линии с частотами: 58, 86, 11
146 см$^{-1}$, а также две группы линий, расположенных в интервале част

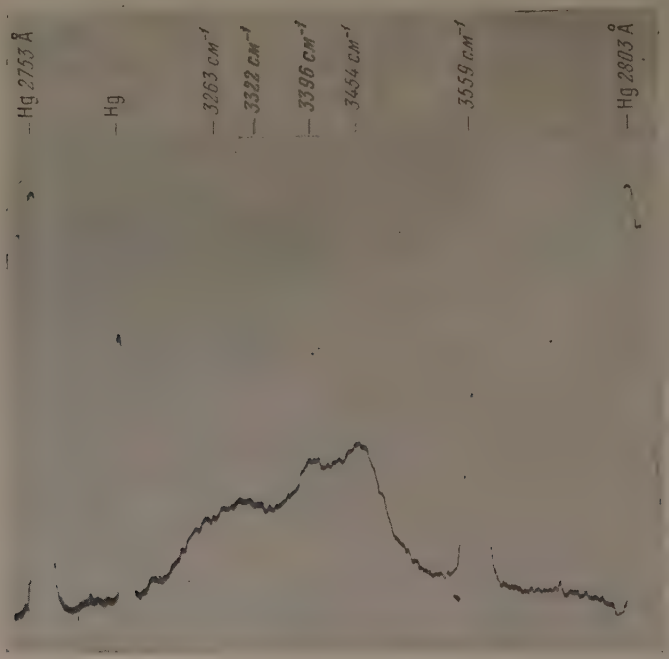


Рис. 6. Микрофотограмма спектра рассеяния дигидрофосфата натрия

400÷550 и 900÷1000 см$^{-1}$; первая группа состоит из пяти линий, имею
щих частоты: 420, 454, 481, 523 и 544 см$^{-1}$, во вторую группу входят че
тыре линии с частотами: 912, 945, 994 и 1007 см$^{-1}$.

Таким образом, результаты исследования спектров кристаллов гипса сегнетовой соли, дигидрофосфата аммония и дигидрофосфата натрия не сомненно показывают, что в области колебания ОН-групп у этих кристал лов наблюдается сложное распределение интенсивности. Рассмотрим воз можные объяснения полученных спектров.

Спектр рассеяния гипса многократно исследовался. В области коле баний группы ОН наиболее подробные исследования принадлежат Кабан ну и Айнару [4], которые изучали зависимость интенсивности лини $\nu_1 = 3405$ и $\nu_2 = 3495$ см$^{-1}$ от ориентации кристалла, а также поляриза цию этих линий. На основании своих опытов Кабанн и Айнар относя линии ν_1 и ν_2 соответственно к симметричным и антисимметричным коле баниям молекулы кристаллизационной воды. Такое истолкование часто ν_1 и ν_2, нам кажется, не может считаться правильным. Линия ν_2, если е отнести к антисимметричным колебаниям молекулы кристаллизационно воды, в комбинационном рассеянии должна быть очень слабой. Поэтому вероятно, в комбинационном спектре водяных паров частота, соответ ствующая антисимметричным колебаниям молекулы воды, до сих по еще не наблюдалась. В спектре комбинационного рассеяния, следов тельно, будет проявляться только частота ν_1, соответствующая симме ричным колебаниям молекулы воды.

Наши исследования смещения основных частот полосы ОН от темп ратуры показывают (рис. 1), что линии ν_1 и ν_2 смещаются с изменение температуры в разные стороны спектра: с повышением температуры ч

стота ν_1 уменьшается, а частота ν_2, наоборот, увеличивается. Если обратиться к исследованиям зависимости положения полосы OH в спектре от температуры, то, как хорошо известно, в спектрах рассеяния и инфракрасных спектрах поглощения частота валентных колебаний группы OH в кристаллах и жидкостях с повышением температуры всегда смещается в сторону высоких частот. Это изменение частоты группы OH находит себе объяснение в теории водородной связи. Поэтому аномальная температурная зависимость частоты ν_1 заставляет также предполагать, что происхождение частот ν_1 и ν_2 иное, чем предполагается в работе Кабанна и Айнара.

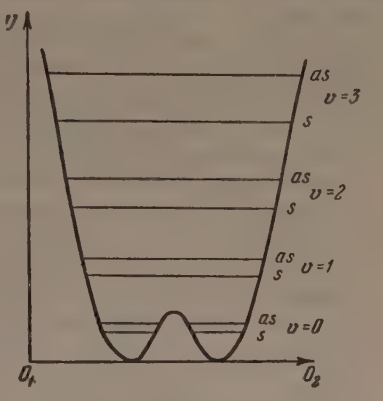


Рис. 7. Потенциальное поле вдоль линии водородной связи

Появление в спектре гипса двух интенсивных линий в области валентного колебания группы OH мы рассматриваем как результат расщепления симметричной частоты молекулы кристаллизационной воды вследствие туннельного эффекта протона.

Как известно, расщепление колебательных уровней, обусловленное туннельным эффектом, связано с характерным видом потенциальной функции, имеющей два минимума. В некоторых случаях, при наличии водородной связи, кривая, вдоль которой движется протон, имеет два минимума, соответствующие двум положениям равновесия протона (рис. 7). Это было показано Хаггинсом [5] при исследовании водородной связи в воде и льду. В дальнейшем представления о том, что потенциальное поле вдоль линии водородной связи имеет вид, показанный на рис. 7, получили свое развитие в теории [6] сегнетоэлектрических кристаллов, содержащих водородную связь. В последнее время вопрос о роли водородной связи в процессах перехода протона через потенциальный барьер был подробно рассмотрен в теоретических работах Соколова [7]. Таким образом, в настоящее время можно считать установленным, что в некоторых случаях потенциальная кривая вдоль водородной связи имеет два минимума, разделенные потенциальным барьером. Поэтому мы считаем естественным предположение, что в веществах, в которых имеет место водородная связь, можно ожидать расщепления колебательных уровней группы OH и появления в спектре рассеяния и в инфракрасном спектре поглощения двух полос OH.

Обратимся теперь к выводам, которые следуют из теории туннельного эффекта. Как уже упоминалось выше, наличие потенциальной кривой с двумя минимумами обусловливает расщепление колебательных уровней молекулы на два подуровня. Верхнему подуровню *as* всегда соответствует антисимметричная волновая функция, нижнему *s* — симметричная функция. В спектре комбинационного рассеяния активны только переходы $as \rightarrow as$ и $s \rightarrow s$, а в инфракрасном спектре поглощения активны переходы $as \rightarrow s$ и $s \rightarrow as$, которые должны давать в спектрах две линии. Величина такого дублетного расщепления непосредственно связана с вероятностью перехода частицы от одной потенциальной ямы к другой, причем, чем больше расщепление, тем больше вероятность найти частицу по разные стороны от потенциального барьера.

В соответствии с этими выводами теории находятся наши опыты с кристаллом гипса. В спектре рассеяния гипса мы действительно обнаружили, что полоса OH расщеплена на две полосы, расстояние между которыми зависит от температуры. С повышением температуры расщепление увеличивается, так как обе компоненты полосы OH смещаются при этом

в разные стороны спектра (см. рис. 1). Увеличение расщепления полосы ОН с температурой, как нам кажется, нужно связывать с тем обстоятельством, что вероятность перехода протона от одной потенциальной ямы к другой возрастает с температурой из-за понижения барьера, поэтому мы вправе ожидать большего расщепления полосы ОН при высоких температурах. Такое истолкование температурной зависимости расщепления полосы ОН в кристалле гипса согласуется с результатами наших исследований.

Двойная полоса в области колебания группы ОН наблюдается и в инфракрасном спектре гипса. Из рис. 2 ясно видно, что в области первого обертона ОН-колебания обнаруживаются две характерные полосы 6515 и 6911 $см^{-1}$, интенсивность которых различно меняется при переходе от одной ориентации кристалла к другой. Точно также изменяется с ориентацией кристалла интенсивность у компонента дублета (3403—3497 $см^{-1}$), наблюдаемого в спектре рассеяния при $t = 100°$ (рис. 1). Поэтому мы можем считать, что дублеты, наблюдаемые у гипса в инфракрасном спектре и в спектре рассеяния, одинакового происхождения. Что же касается полосы 6684 $см^{-1}$, то эта полоса впервые обнаружена в настоящей работе и ее природа еще недостаточно ясна. Возможно, она представляет собой комбинационную частоту типа $2\nu + \nu_{1,2}$, где 2ν — октава деформационной частоты молекулы кристаллизационной воды, а $\nu_{1,2}$ — одна из компонент дублета. Такого типа комбинации в инфракрасных спектрах поглощения наблюдаются при достаточно большой толщине образца сравнительно часто. В нашем случае толщина образца достигала 1,5 мм. Очень слабые полосы 7299 и 6323 $см^{-1}$ появляются в спектре в результате взаимодействия внутримолекулярных колебаний группы ОН с межмолекулярными колебаниями.

Дублетное строение полосы ОН в инфракрасном спектре гипса наблюдается также в области основного тона и второго обертона. В табл. 1 приводятся данные ряда авторов [8—12] о положении в спектре наблюдаемых двух полос ОН и величина расщепления. Сравнивая результаты исследования инфракрасного спектра гипса, полученные разными авторами при работе на основном тоне, мы видим, что ширина дублета в инфракрасном спектре $\Delta_и$ не менее 110 ÷ 125 $см^{-1}$. Ширина дублета в спектре рассеяния $\Delta_к$, по нашим измерениям, 90 $см^{-1}$ (см. рис. 1). Сопоставление данных о положении дублета в обоих спектрах, кроме того, показывает, что компоненты дублета $\Delta_к$ лежат внутри дублета, который обнаруживается в инфракрасном спектре ($\Delta_и$). Особенности проявления дублетной структуры полосы ОН в спектре рассеяния и инфракрасном спектре находят себе непосредственное объяснение при рассмотрении переходов между расщепленными колебательными уровнями (см. рис. 7). Как мы уже указывали выше, правилами отбора в спектре рассеяния разрешаются переходы между уровнями $as \rightarrow as$ и $s \rightarrow s$; это приводит к появлению в спектре дублета, расстояние между компонентами которого равно разности расщеплений верхнего и нижнего уровней. В инфракрасном спектре, наоборот, могут осуществляться только переходы $as \rightarrow s$ и $s \rightarrow as$. В этом случае также образуется дублет, но расстояние между линиями у него будет равно сумме расщеплений верхнего и нижнего уровней. Таким образом, ширина дублета в спектре рассеяния, оказывается, действительно должна быть меньше расстояния между соответствующими компонентами полосы ОН инфракрасного спектра.

Из экспериментальных значений расстояний между линиями дублета в спектре рассеяния и инфракрасных спектрах можно вычислить величину расщепления основного колебательного уровня группы ОН ($v = 0$), первого ($v = 1$), второго ($v = 2$) и третьего ($v = 3$) уровней. Такие вычисления мы произвели, используя для этого наши данные по комбинационному рассеянию, а также данные Эллиса (табл. 1), относящиеся к его измерениям поглощения в области основного тона, первого обертона и

второго обертона. Результаты вычислений приведены в табл. 2. В первой графе таблицы дано квантовое число колебательных уровней валентного колебания группы OH, во второй — величина расщепления колебательных уровней (в $см^{-1}$) и в третьей графе — расщепление уровней $v = 1, 2, 3$ по отношению к основному уровню.

Из таблицы видно, как быстро растет расщепление колебательных уровней группы OH в кристалле гипса по мере увеличения квантового

Таблица 1

Инфракрасный спектр гипса

Автор	Наблюдаемые частоты, $см^{-1}$	Расщепление, $см^{-1}$
Дюваль и Леконт [8]	3400 3510	110
Пэн [9]	3400 3525	125
Зайцев и Непорент [10] *	3410 3510	110
Эллис [11]	3390 3510	120
	6670 6900	230
	9800 10200	400
Люисфер [12]	6667 7017	350
	9852 10695	843
Стеханов и Новак **	6515 6911	386

числа v. В действительности возрастание расщепления уровней, возможно, происходит еще быстрее, если принять во внимание, что ширина дублета в области первого и второго обертонов в измерениях Эллиса, по-видимому, сильно занижена, на что указывают наши данные и данные Люисфер (табл. 1). Результаты вычисления расщепления уровней OH-колебания в гипсе, тем не менее, хорошо согласуются с выводом теории о возрастании дублетного расщепления с увеличением квантового числа v в случае туннельного эффекта.

Таблица 2

v	$\Delta\nu$, $см^{-1}$	$\frac{(\Delta\nu)_{v=0}}{(\Delta\nu)_{v=1,2,3}}$
0	15	1
1	105	7
2	215	14
3	385	26

Обатимся теперь к исследованиям спектров комбинационного рассеяния кристаллов сегнетовой соли, дигидрофосфата аммония и дигидрофосфата натрия. Спектры рассеяния кристаллов $NaKC_4H_4O_6.4H_2O$ и $NH_4H_2PO_4$ неоднократно исследовались, что же касается кристалла $NaH_2PO_4.2H_2O$, то его спектр, по-видимому, был впервые получен в настоящей работе.

В работе Недунгади [13], посвященной исследованию спектра рассеяния сегнетовой соли, было показано, что в области высоких частот спектра наблюдаются две широкие и интенсивные полосы с максимумами 3262 и 3400 $см^{-1}$ и две слабые полосы, лежащие около 3468 и 3534 $см^{-1}$.

* Спектр отражения.
** Данные настоящей работы.

Наиболее подробные исследования спектра рассеяния сегнетовой соли в области колебания группы ОН принадлежат Барышанской, Ландсбергу и Матулевич [14], изучавшим спектр сегнетовой соли при разных температурах. Авторы указывают, что при температуре жидкого гелия спектр группы ОН в кристалле сегнетовой соли состоит из полосы 3180÷3300 $см^{-1}$ и трех линий с частотами: 3390, 3453 и 3538 $см^{-1}$. Они исследовали также спектр выше и ниже обеих точек Кюри и в интервале между точками Кюри при наличии электрического поля и без поля. В результате этих исследований было показано, что во всех случаях спектр сегнетовой соли в области высоких частот не испытывает заметных изменений.

Исследованиям спектра комбинационного рассеяния сегнетовой соли посвящена недавняя работа Шапель, Шампье и Делена [15]. В этой работе изучалась температурная зависимость спектра рассеяния сегнетовой соли. Было показано, что спектр кристалла $NaKC_4H_4O_6.4H_2O$ в области валентных колебаний группы ОН при комнатной температуре состоит из двух широких полос, имеющих четыре максимума — 3277, 3407, 3476 и 3535 $см^{-1}$. С повышением температуры интенсивность максимумов 3277 и 3407 $см^{-1}$ практически не меняется, интенсивность же максимумов 3476 и 3535 $см^{-1}$ падает, а при 33° максимум 3535 полностью исчезает.

На основании своих экспериментальных данных авторы считают, что максимумы 3277 и 3407 $см^{-1}$ связаны с колебаниями иона гидроксила винокислой соли, а максимумы 3476 и 3535 $см^{-1}$ принадлежат кристаллизационной воде. Так как при нагревании кристалла выше точки Кюри исчезает полоса 3535, то авторы делают вывод, что сегнетоэлектрические свойства сегнетовой соли обусловлены молекулами кристаллизационной воды.

В наших опытах с кристаллами сегнетовой соли были получены отчетливые спектры рассеяния в области валентных колебаний группы ОН. Как было показано выше (рис. 4), нагревание кристалла с 20 до 38° приводит лишь к очень небольшому изменению в распределении интенсивности в полосе ОН. Не заметны также существенные изменения в спектре и при понижении температуры до —18°. Эти результаты согласуются с наблюдениями Барышанской, Ландсберга и Матулевич. Как это видно из рис. 4, мы не обнаружили тех больших изменений в спектре сегнетовой соли, на которые указывается в работе Шапеля, Шампье и Делена. Сильное изменение спектра сегнетовой соли мы наблюдали лишь при охлаждении кристалла до температуры жидкого азота (рис. 4,*в*): в этом случае вместо трех широких максимумов интенсивности 3407, 3476 и 3535 $см^{-1}$ полосы ОН обнаруживаются отдельные резкие и интенсивные комбинационные линии, а на месте широкого максимума 3270 $см^{-1}$ сохраняется участок сплошного спектра, на фоне которого наблюдается слабый дублет.

Полученные нами результаты показывают, что предложенную Шапелем, Шампье и Деленом интерпретацию спектра ОН-колебаний в кристалле сегнетовой соли вряд ли можно считать правильной.

Сложная структура полосы ОН-колебаний в спектре рассеяния сегнетовой соли, как мы считаем, обусловлена наличием в кристалле водородных связей разной длины. Принимая это во внимание, можно интерпретировать полученный нами спектр рассеяния, если исходить из предположения о возможности туннельного эффекта протона в кристалле сегнетовой соли.

Как известно [6], в кристалле сегнетовой соли имеются три водородные связи, длина которых соответственно 2,59, 2,86 и 3,02 Å. Естественно считать, что водородная связь 2,59 Å вызывает появление в спектре рассеяния широкого максимума интенсивности 3270 $см^{-1}$. При низких температурах на месте этого максимума наблюдается дублет 3280—3345 $см^{-1}$. Связь 2,86 Å обусловливает появление в спектре дублета 3405—3471 $см^{-1}$. Тогда линию 3535 $см^{-1}$ следует приписывать «свободному» колебанию группы ОН, когда расстояние между соответствующими кислородами 3,02 Å и, следовательно, водородная связь между ними отсутствует. Таким обра-

зом, вследствие туннельного эффекта протона в кристалле сегнетовой соли, по-видимому, имеет место расщепление двух колебательных частот, отвечающих водородным связям 2,59 и 2,86 Å.

Очень важными для выяснения вопроса о туннельном эффекте протона являются исследования кристаллов, содержащих водородные связи одной длины; в этом случае, очевидно, в спектре рассеяния следует ожидать появления только одного дублета. К таким кристаллам относятся сегнетоэлектрические кристаллы KH_2PO_4 и $NH_4H_2PO_4$.

Спектры комбинационного рассеяния кристаллов дигидрофосфата калия и дигидрофосфата аммония исследовались Ландсбергом и Барышанской [16]. В их работе указывается, что в спектре $NH_4H_2PO_4$ наблюдаются две полосы OH-колебания и сильная полоса, соответствующая NH-колебанию. По своему виду и положению в спектре обнаруженные полосы напоминают соответствующие полосы в KH_2PO_4.

Позднее Нарайанан [17], исследуя спектр $NH_4H_2PO_4$, обнаружил в высокочастотной части спектра, наряду с интенсивной полосой NH-колебания, две полосы с частотами 2600 и 2800 $см^{-1}$.

В опытах с кристаллом $NH_4H_2PO_4$ мы также наблюдали в высокочастотной части спектра рассеяния полосу сплошного спектра (рис. 5) с тремя очень широкими максимумами интенсивности, лежащими около 2650, 2840 и 3150 $см^{-1}$. Полоса 3150 $см^{-1}$ соответствует NH-колебанию, тогда как полосы 2650 и 2840 $см^{-1}$ принадлежат колебаниям группы OH и, вероятно, являются составляющими дублета.

В спектре рассеяния дигидрофосфата натрия (рис. 6) в области OH-колебания наблюдаются два дублета 3263—3322 $см^{-1}$ и 3396—3454 $см^{-1}$ и одиночная линия 3559 $см^{-1}$. Интерпретировать спектр $NaH_2PO_4.2H_2O$ в настоящее время не представляется возможным из-за отсутствия необходимых данных о кристаллической структуре этого вещества.

Таким образом, в результате исследования спектров комбинационного рассеяния гипса, сегнетовой соли, дигидрофосфата аммония и дигидрофосфата натрия мы обнаружили у всех этих кристаллов характерную дублетную структуру полосы OH, которая может быть истолкована с точки зрения туннельного эффекта протона.

Для выяснения вопроса о туннельном эффекте протона в кристаллах, содержащих водородную связь, необходимы дальнейшие исследования колебательных спектров.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую благодарность Е. Ф. Гроссу за интерес к работе и дискуссию ее результатов.

Ленинградский физико-технический
институт Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Стеханов А. И., ДАН СССР, **92**, 281 (1953).
2. Стеханов А. И., ДАН СССР, **106**, 433 (1956).
3. Стеханов А. И., ЖЭТФ, **20**, 330 (1950).
4. Cabbannes J., Aynard R., J. de Phys., **3**, 137 (1942).
5. Huggins M. L., J. Phys. Chem., **40**, 723 (1936).
6. Мезон У., Пьезоэлектрические кристаллы, гл. II.—ИЛ, М., 1952.
7. Соколов Н. Д., ДАН СССР, **60**, 825 (1948).
8. Duval C., Lecomte J., C. R., **227**, 1154 (1948).
9. Paint C., J. Chim. phys. et Phys.-chim. biol., **50**, 8 (1953).
10. Зайцев Г. А., Непорент Б. С., ЖЭТФ, **29**, 857 (1955).
11. Ellis I. W., Phys. Rev., **38**, 698 (1931).
12. Louisfert I., J. Phys. et Rad., **8**, 21 (1947).
13. Nedungadi T. M. K., Proc. Ind. Acad. Sci., **A11**, 413 (1940).
14. Барышанская Ф. С., Ландсберг Г. С., Матулевич Г. П., Изв. АН СССР, Серия физич., **12**, 573 (1948).
15. Chapelle J., Champier G., Delain C., J. Chim. phys. et Phys.-chim. biol., **50**, 96 (1953).
16. Ландсберг Г. С., Барышанская Ф. С., ДАН СССР, **61**, 1027 (1948).
17. Narayanan P. S., Proc. Ind. Acad. Sci., **A28**, 469 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. Н ЛАЗАРЕВ

К ВОПРОСУ О ФОРМЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ КРИВОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛАХ

Форма потенциальной кривой водородной связи имеет существенное значение для объяснения физических свойств многих кристаллов, в частности для истолкования природы сегнетоэлектричества в KH_2PO_4, в сегнетовой соли ($NaKC_4H_4O_6.4H_2O$) и других кристаллах.

Вероятный вид потенциальной кривой протона в комплексе A—H...B в зависимости от силы водородной связи H...B приведен на рис. 1 [1]. При весьма слабой водородной связи взаимодействие, имеющее преимущественно электростатический характер, приводит, по сравнению с изолированной связью A—H (рис. 1, *а*), к увеличению ангармоничности (рис. 1, *б*).

При усилении водородной связи становится возможным переход протона, т. е. необходимо учитывать взаимодействие связи A—H с виртуальной связью H—B (рис. 1, *в*). Дальнейшее уменьшение расстояния A...B и усиление водородной связи ведут к уменьшению энергии активации перехода протона, к «делокализации» протона (рис. 1, *г*). Наконец, в редких случаях [2], при особенно короткой водородной связи возможно полное исчезновение потенциального барьера (рис. 1, *д*).

По современным представлениям сегнетоэлектрический эффект в кристаллах сегнетовой соли и KH_2PO_4 связан со способностью протонов смещаться вдоль направления водородной связи. В этих кристаллах существуют короткие водородные связи (расстояние O—H...O — порядка 2,5—2,6 Å), которым, вероятно, соответствуют потенциальные кривые вида, показанного на рис. 1, *г*. Ниже точки Кюри протон «заморожен» в одной из двух потенциальных ям; приложение внешнего электрического поля позволяет протону преодолеть небольшой потенциальный барьер. При повышении температуры тепловая энергия превышает высоту барьера, и нахождение протона в любой из двух потенциальных ям становится равновероятным.

Согласно нейтронографическим данным для KH_2PO_4 [3], при температуре ниже точки Кюри протоны смещены на 0,21 Å от середины расстояния O...O, причем направление этого смещения может быть изменено наложением электрического поля. При комнатной температуре протоны симметрично распределяются вдоль связей O—H...O до 0,18 Å в обе стороны от середины.

Можно ожидать, что вид потенциальной кривой водородной связи отразится и на колебательных спектрах. Спектроскопические свойства симметричной двойной потенциальной ямы детально изучены для молекулы аммиака [4] и могут быть распространены на другие случаи потенциальных кривых того же типа. Все колебательные уровни, соответствующие колебаниям вдоль направления туннельного эффекта, расщепляются на два. Величина расщепления пропорциональна вероятности туннельного эффекта, поэтому уровни, расположенные значительно ниже потенциального барьера, почти не расщеплены. Наоборот, для высоких колебательных уровней расщепление велико. При расщеплении верхнему подуровню

всегда соответствует асимметричная, а нижнему — симметричная волновые функции. Таким образом, все частоты колебательного спектра расщепляются, причем в обертонах расщепление возрастает. Поскольку в поглощении активны переходы s — as и as — s, а в комбинационном рассеянии — as — as и s — s, расщепление в комбинационном рассеянии меньше, чем в поглощении (рис. 2). В области низких частот в спектре поглощения должен наблюдаться переход $v = 0(s) \rightarrow v = 0(as)$.

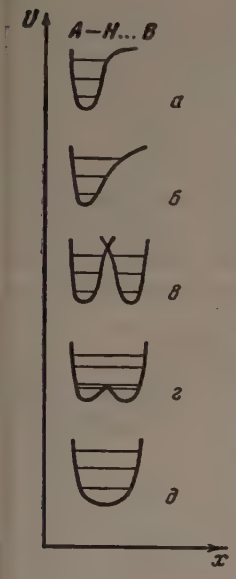


Рис. 1. Предполагаемый вид потенциальной кривой протона в комплексе А — Н...В в зависимости от силы водородной связи [1] (x — координата атома Н на линии А ... В): $а$ — изолированная связь А — Н; $б$ — слабое, в основном электростатическое, взаимодействие АН ... В; $в$ — более сильная водородная связь, возможен переход протона к атому В: А...НВ; $г$ — сильная водородная связь, делокализация протона; $д$ — случай особо сильной водородной связи — «симметричная» связь АНВ

Таким образом, в случае коротких водородных связей, когда потенциальный барьер невысок, можно надеяться обнаружить расщепление частот в колебательном спектре. Ковнер и Каплталь [5] предположили, что появление двух частот валентных ОН-колебаний в спектре комбинационного рассеяния кристалла KH_2PO_4 [6, 7] вызвано туннельным эффектом. Для проверки предположения необходимо сопоставление спектра комбинационного рассеяния со спектром поглощения. Спектр поглощения KH_2PO_4 исследовался неоднократно, причем была обнаружена широкая полоса с максимумом, находящимся, согласно разным авторам, либо у 2800 $см^{-1}$ [8], либо у 2400 $см^{-1}$ [2, 9]. В спектре отражения найдены очень слабые полосы у 2400 и 2200 $см^{-1}$ [10].

Ввиду наличия расхождений в литературных данных мы повторно изучили инфракрасный спектр KH_2PO_4 в области валентных частот ОН. Поскольку исследование спектра поглощения монокристалла KH_2PO_4 затруднено вследствие необходимости изготовления крайне тонких срезов, мы применили метод прессовки прозрачных дисков из смеси исследуемого вещества с порошком бромистого калия [11]. Этот метод позволяет получить более четкий спектр, чем другие методы исследования спектров порошков. Недостатком этого метода является появление в спектре полосы поглощения воды, содержащейся в бромистом калии *.

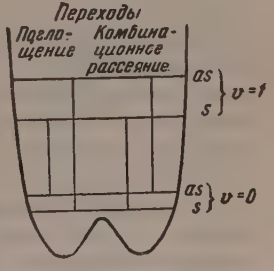


Рис. 2. Правила отбора для переходов в случае симметричной потенциальной кривой с двумя минимумами

На рис. 3 приведен спектр поглощения KH_2PO_4, исследованный на спектрометре ИСП-14-б с призмой LiF. В спектре видны две размытые полосы 2825 и 2445 $см^{-1}$.

Кроме того, наблюдается более узкая полоса поглощения адсорбированной воды.

* Метод этот применим лишь в тех случаях, когда исключается возможность химического взаимодействия исследуемого вещества с KBr, образования смешанных кристаллов и т. п.

В спектре комбинационного рассеяния KH_2PO_4 Ландсберг и Бар[ш]анская [6] наблюдали полосы 2800 и 2500 $см^{-1}$*, а Нараянан [7] — 27[0] и 2500 $см^{-1}$. Таким образом, расщепление в спектре поглощения, по-вид[и]мому, несколько больше, чем в спектре комбинационного рассеяни[я]. Если принять для частот комбинационного рассеяния значения 2750 [и] 2500 $см^{-1}$, нетрудно вычислить расщепление уровней: 55 ÷ 75 $см^{-1}$ дл[я] нулевого и 305 ÷ 325 $см^{-1}$ для первого колебательного уровня. Из-[за] неточности определения положения полос в спектре эти оценки являют[ся] весьма приближенными. Несомненно, однако, что расщепление колебател[ь]ных уровней в KH_2PO_4 по крайней мере на порядок меньше, чем вычи[с]лили Ковнер и Капшталь. Возможно, расхождение связано с тем, что пр[и] расчете эти авторы приняли для высоты потенциального барьера весьм[а] малую величину (менее 1 ккал)**. Поскольку оказалось, что колебатель[ные] уровни мало расщеплены, ну[ле]вой (а возможно, и первый) уро[вень] лежит ниже вершины барьера, т. е. высота барьера заметно боль[ше] 3,5 ккал $\left(\frac{1}{2} h\nu_{OH}\right)$.

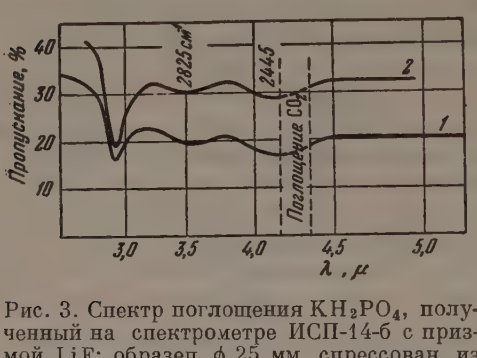


Рис. 3. Спектр поглощения KH_2PO_4, полученный на спектрометре ИСП-14-б с призмой LiF; образец ϕ 25 мм спрессован из смеси KH_2PO_4 с KBr с содержанием KH_2PO_4 10 мг (кривая *1*) и 5 мг (кривая *2*) на 2 *г* KBr

Высота потенциального барьера действительно не должна превышать 1 ккал, если предполагать, что она по порядку величины близка к kT у точки Кюри. Такая оценка является, однако, слишком грубой, так как при этом предположении не учитывается, что в сегнетоэлектрическом эффекте процесс переноса протонов является кооперативным, т. е. энергия активации одновременного переноса протонов в n связях значительно меньше, чем сумма энергий активации переноса протонов в n изолированных связях [12, 13]. Этим, вероятно, и объясняется, что, по спектроскопическим данным, в каждой отдельной связи потенциальный барьер довольно высок.

Необходимо отметить, что замена водорода на дейтерий должна значительно понизить вероятность туннельного эффекта, и, следовательно, расщепление уровней резко уменьшится. Действительно, в спектре поглощения KD_2PO_4 наблюдается лишь одна полоса валентных O—D-колебаний 1750 $см^{-1}$ [9], хотя в этой, более длинноволновой области спектра при использовании обычных методов съемки спектров порошков достигается вполне удовлетворительное разрешение. Отсутствие расщепления полосы O — D в спектре KD_2PO_4 можно, таким образом, объяснить значительно меньшим, чем в KH_2PO_4, расщеплением уровней.

Предложенная интерпретация спектра KH_2PO_4 в области валентных колебаний OH не является единственно возможной. Так, Нараянан [7], исследуя спектр комбинационного рассеяния, отнес обе наблюденные им частоты — 2500 и 2700 $см^{-1}$ — к основным частотам иона H_2PO_4. Нам представляется, однако, что несовпадение частот в спектре комбинационного рассеяния с частотами в спектре поглощения и то, что две полосы в спектре поглощения находятся одна от другой на большем расстоянии, чем полосы в спектре комбинационного рассеяния, говорит в пользу предположения о туннельном эффекте. По той же причине маловероятным ка

---

* Обе полосы поляризованы в одном направлении, как и следует ожидать, если приписывать их происхождение туннельному эффекту.

** По оценке Мага [1], высота потенциального барьера в KH_2PO_4 больше 7,8 ккал, но значительно ниже 20 ккал.

кется предположение о появлении двух ОН-частот из-за наличия не-скольких молекул в элементарной ячейке. Кроме того, согласно теории Давыдова [14], в этом случае полосы были бы поляризованы во взаимно-перпендикулярных направлениях. Дальнейшая проверка предположе-ния о туннельном эффекте может быть выполнена путем исследований инфракрасного спектра KH_2PO_4 в области обертонов, а также в далекой инфракрасной области (переход $v = 0(s) \rightarrow v = 0(as)$).

В последнее время были предприняты попытки объяснить туннельным эффектом структуру полосы валентных ОН-колебаний в ряде других со-единений [15, 16], в том числе в веществах со сравнительно длинными водо-родными связями. Ряд экспериментальных данных показывает, однако, что в длинных водородных связях (2,7 Å и более) переход протона совер-шается, по-видимому, лишь путем классического переброса через барьер [12]. Поэтому расщепление колебательных уровней в этих случаях вряд ли может быть велико.

Стеханов [16, 17] обнаружил в спектре комбинационного рассеяния гипса в области валентных ОН-колебаний две интенсивные линии и с каж-дой стороны от них по три слабые линии (хорошо различимые при низкой температуре). Появление двух интенсивных линий приписано Стеханов-ым туннельному эффекту, а слабые линии отнесены к комбинациям валентных ОН-колебаний и межмолекулярных колебаний водородной связи.

Как уже отмечалось выше, для проверки предположения о том, что расщепление полосы вызвано туннельным эффектом, особое значение имеет сопоставление спектра комбинационного рассеяния с инфракрасным спект-ром, а также исследование обертонов. Полоса валентных ОН-колебаний в инфракрасном спектре гипса изучалась многими авторами как на поро-шкообразных образцах, так и на монокристаллах. Наиболее детальные исследования инфракрасного спектра гипса выполнены Г. А. Зайцевым и Б. С. Непорентом [18], причем была обнаружена дублетная структура полосы с расстоянием между компонентами, несколько бо́льшим, чем в спектре комбинационного рассеяния. В обертонах также наблюдается дублет [19].

Нам казалось желательным дополнительно исследовать спектр погло-щения гипса с целью возможно более точного определения частот ОН-коле-баний. Поскольку высокий коэффициент поглощения затрудняет исследо-вание полосы ОН в спектре монокристалла, а спектр порошкообразного образца дает очень размытую полосу, мы применили метод прессовки смеси порошка гипса с бромистым калием, причем были приняты меры для удаления воды, адсорбированной гипсом и бромистым калием. В спектре поглощения, исследованном на приборе ИСП-14-б с призмой LiF, полоса ОН имеет сложную структуру (рис. 4): по обе стороны интенсивного двой-ного максимума расположен ряд более слабых полос. Исследование спект-ра на приборе с большей дисперсией (рис. 5) * показывает, что в области наиболее интенсивного поглощения присутствуют три полосы: 3408, 3513 и 3554 $см^{-1}$, причем полоса 3513 несколько менее интенсивна; частота этой полосы определена с меньшей точностью, чем частоты двух других.

В таблице собраны частоты в спектрах поглощения и комбинационного рассеяния гипса (по данным Стеханова).

Если сопоставлять две наиболее интенсивные полосы спектра комби-национного рассеяния и полосы 3408 и 3554 $см^{-1}$ в спектре поглощения, то соотношение частот в рассеянии и в поглощении не противоречит предпо-ложению о наличии туннельного эффекта. Близость значений частоты полосы около 3400 $см^{-1}$ в спектре поглощения и в спектре рассеяния может объясняться весьма малым расщеплением нулевого колебательного уровня.

* Автор благодарен В. М. Чулановскому, предоставившему возможность произ-вести измерения на спектрометре ИКС-6.

С другой стороны, наличие в спектре поглощения трех интенсивн полос, а также различное состояние поляризации двух линий комби ционного рассеяния допускают, как нам кажется, и иную интерпрета ОН-частот в спектре гипса.

С двумя интенсивными линиями вблизи 3400 и 3500 $см^{-1}$ в спектре к бинационного рассеяния можно сопоставить полосы 3408 и 3513 с в спектре поглощения, причем расстояние между полосами в спектре к

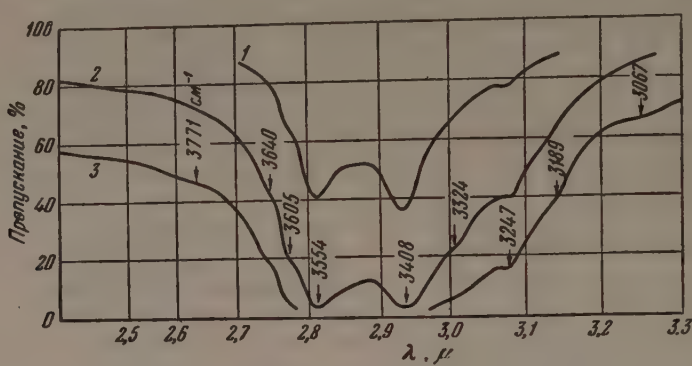


Рис. 4. Спектр поглощения гипса $CaSO_4.2H_2O$ (получен на том же приборе, что и спектр, представленный на рис. 3); образец ϕ 25 мм спрессован из смеси $CaSO_4.2H_2O$ с KBr с содержанием $CaSO_4.2H_2O$ 1 мг (кривая *1*), 5 мг (кривая *2*) и 10 мг (кривая *3*) на 2 г KBr

бинационного рассеяния и в спектре поглощения почти одинаково (в п делах возможной ошибки опыта). С интенсивной полосой поглощен 3554 $см^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния можно сопоставить ли слабую линию 3564 $см^{-1}$. Таким образом, можно предполагать наличие крайней мере трех основных частот в спектре гипса в области валентн ОН-колебаний.

Сравнение спектров поглощения и комбинационного рассеяния гипса

Частоты в спектре поглощения ν, $см^{-1}$ (при +20°)	Частоты в спектре комбинационного рассеяния ν, $см^{-1}$	
	при −200°	при +100°
3067		
3189	3230	
3247	3273	
3324	3349	
3408	3408	3403
3513	3484	3497
3554	3564	
3605	3626	
3640	3673	
3771		

Многочисленные «сателлиты», находящиеся по обе стороны трех новных максимумов поглощения, можно, по-видимому, сопоставить с ниями, обнаруженными Стехановым в спектре комбинационного рас ния и приписанными комбинациям валентных ОН-колебаний с межм кулярными колебаниями водородной связи.

Поскольку применение метода прессовки с бромистым калием тре известной осторожности (иногда возможно некоторое искажение спект мы сняли спектр поглощения образца гипса в области 2 ÷ 15 μ. Полу ные результаты совпадают с точностью до 5—10 $см^{-1}$ с результатами,

лученными при исследовании спектра гипса другими методами [18]. Можно поэтому предполагать, что и в области ОН-частот нет значительных искажений спектра.

Нами был исследован (на приборе с диффракционной решеткой) также спектр поглощения пластинки гипса, вырезанной параллельно плоскости совершенной спайности, в области $1{,}3 \div 1{,}6$ μ. В спектре обнаружено четыре полосы: 7280, 6925, 6720, 6520 $см^{-1}$ (рис. 6), из которых первая вряд ли является простым обертоном валентных ОН-колебаний. Остальные три полосы можно интерпретировать как первые обертоны трех на-

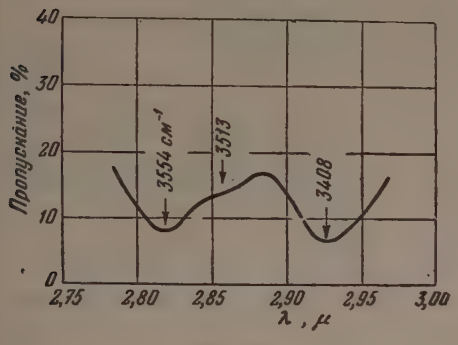


Рис. 5

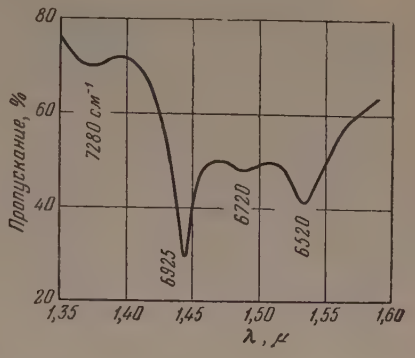


Рис. 6

Рис. 5. Спектр поглощения гипса, исследованный на приборе с большой дисперсией (ИКС-6); образец ϕ 25 мм спрессован из смеси 4 мг $CaSO_4.2H_2O$ на 2 г KBr

Рис. 6. Спектр поглощения гипса $CaSO_4.2H_2O$ в области обертонов ОН-колебаний, исследованный на приборе с диффракционной решеткой; толщина слоя 0,8 мм, освещение перпендикулярно плоскости совершенной спайности

иболее интенсивных частот основного тона — 3554, 3513, 3408 $см^{-1}$. Отношение частоты обертона к удвоенной частоте основного тона составляет соответственно 0,97, 0,96 и 0,96. Таким образом, если все три частоты принять за простые обертоны валентных ОН-колебаний, то в области первого обертона нет увеличения расстояния между полосами по сравнению с основным тоном, что должно было бы наблюдаться в случае расщепления из-за туннельного эффекта.

Остается, однако, неясным вопрос о причине существования трех частот валентных ОН-колебаний в гипсе, если все три интенсивные полосы поглощения принять за основные. Можно предполагать, что частота 3554 $см^{-1}$, интенсивная в поглощении и слабая в комбинационном рассеянии, отвечает антисимметричному валентному колебанию молекул воды (3580 $см^{-1}$ в спектре жидкой воды). Частоты 3513 и 3408 $см^{-1}$, интенсивные и в поглощении, и в комбинационном рассеянии, можно приписать симметричному колебанию молекул воды (в жидкой воде 3450 $см^{-1}$). Наличие двух частот может объясняться расщеплением симметричного колебания в спектре кристалла в соответствии с теорией Давыдова [14]. По данным Степанова [16, 17], эти две полосы поляризованы (в спектре комбинационного рассеяния) во взаимноперпендикулярных направлениях, что находится в согласии с теорией. Подобное же расщепление деформационного колебания воды в спектре поглощения гипса наблюдалось и было интерпретировано Зайцевым и Непорентом [18]. Причина отсутствия расщепления антисимметричного колебания молекул воды остается неясной, если только не принимать за вторую компоненту полосу 3605 $см^{-1}$ в спектре поглощения, что, однако, требует обоснования.

Интерпретация частот ОН-колебаний в спектре гипса требует дальнейшего изучения.

Желательно также дальнейшее изучение вопроса о возможности возникновения туннельного эффекта протона в водородной связи путем расширения числа исследуемых объектов.

Автор выражает благодарность Е. Ф. Гроссу, руководившему работой, и Я. И. Рыскину, участвовавшему в обсуждении результатов.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Magat M., J Chim. phys. et Phys.-chim. biol., 52, 272 (1955).
2. Rundle R. E., Parasol M., J. Chem. Phys., 20, 1487 (1952).
3. Pease R. S., Bacon G. E., Nature (London), 173, 443 (1954).
4. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А. и Степанов Б. И., Колебания молекул, т. 1.— ГТТИ, М.—Л., 1949.
5. Ковнер М. А., Каншталь В. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., 17, 561 (1953).
6. Ландсберг Г. С., Барышанская Ф. С., ДАН СССР, 61, 1027 (1948).
7. Narayanan P. S., Proc. Ind. Acad. Sci., A33, 240 (1951).
8. Ketelaar J. A. A., Disc. Faraday Soc., 9, 211 (1950).
9. Lord R. C., Merrifield R. F., J. Chem. Phys., 21, 166 (1953).
10. Murphy G. M., Weiner G., Oberly J. J., J. Chem. Phys., 22, 1322 (1954).
11. Stimson M. M., O'Donnell M. J., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1805 (1952).
12. Соколов Н. Д., УФН, 57, 177 (1955).
13. Ubbelohde A. R., Gallagher K. J., Acta Crystallogr., 8, 71 (1955).
14. Давыдов А. С., Труды Института физики АН УССР, вып. 1 (1951).
15. Oshida I., Ooshika I., Miyasaka R., J. Phys. Soc. Japan, 10, 849 (1955).
16. Стеханов А. И., ДАН СССР, 106, 433 (1956).
17. Стеханов А. И., ДАН СССР, 92, 281 (1953).
18. Зайцев Г. А., Непорент Б. С., ЖЭТФ, 29, 857 (1955).
19. Louisfert J., J. Phys. et Radium, 8, 22 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. А. ЮРИН

ОСОБЕННОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ, ПОДВЕРГШИХСЯ РАДИОАКТИВНОМУ ОБЛУЧЕНИЮ

Сегнетова соль исторически является первым представителем класса сегнетоэлектриков — кристаллических веществ, обладающих спонтанной электрической поляризацией в некотором интервале температур. Одной из особенностей сегнетоэлектриков является нелинейная зависимость поляризации от напряженности внешнего электрического поля. Широко известны кривые поляризации X-среза сегнетовой соли в переменном поле, имеющие вид так называемых петель гистерезиса (рис. 1, *а*). Такие петли в литературе принято называть нормальными петлями гистерезиса.

Как уже сообщалось [1], облучение кристаллов сегнетовой соли γ-лучами изменяет характер их электрической поляризации. Образцы X-среза сегнетовой соли размером $20\times 10\times 1{,}5$ мм после нанесения на них электродов из сусального серебра помещались перед препаратом радиоактивного Co^{60}, причем мощность дозы получаемого кристаллом γ-излучения составляла около 10^5 г час$^{-1}$.

На рис. 1 приведены петли гистерезиса образцов после облучения различной длительности. Как видно из рисунка, уже при малом времени облучения (рис. 1, *б*) петля гистерезиса становится отличной от нормальной, несколько сужаясь в средней своей части. Увеличение времени облучения приводит к увеличению этого сужения вплоть до получения участка с линейной поляризацией (рис. 1, *в*). Такие петли, напоминающие кривые поляризации антисегнетоэлектриков вблизи точек Кюри, в литературе принято называть двойными петлями гистерезиса. При дальнейшем облучении образца длина линейного участка петли увеличивается, гистерезисные участки на его концах уменьшаются (рис. 1, *г*) и, наконец, исчезают совсем (рис. 1, *д*).

Более детальное исследование аномальной поляризации сегнетовой соли при комнатной температуре показало (рис. 2), что наклон ветви насыщения на двойной петле гистерезиса (угол β) заметно меньше наклона линейного участка петли (угол α). Это различие в углах наклона очень удобно наблюдать на экране осциллографа при наложении на образец постоянного смещающего поля. Оно перемещает «рабочую точку» на аномальной петле гистерезиса; это дает возможность при наложении переменного поля рассматривать более детально отдельные участки петли. Напряженность переменного поля при этом должна быть меньше критической ($E_{кр}$ — напряженность поля, при которой начинается нелинейная зависимость поляризации от поля).

На рис. 3 изображен процесс наложения постоянного электрического поля: на рис. 3, *а* постоянное поле отсутствует, виден только линейный участок двойной петли; при напряженности постоянного поля, приблизительно равной критической, на экране виден правый гистерезисный участок двойной петли (рис. 3, *б*, усиление осциллографа здесь значительно больше, чем на рис. 1); наконец, при постоянном поле, значительно превы-

шающем поле насыщения, видна только ветвь насыщения двойной петли (рис. 3, *в*). Разница в величинах углов наклона на рис. 3, *а* и *в* очевидна.

Это обстоятельство свидетельствует о том, что у облученного γ-лучами кристалла механизм поляризации в полях, соответствующих линейному участку петли ($E_{\sim} < E_{кр}$), по-видимому, отличен от механизма поляризации

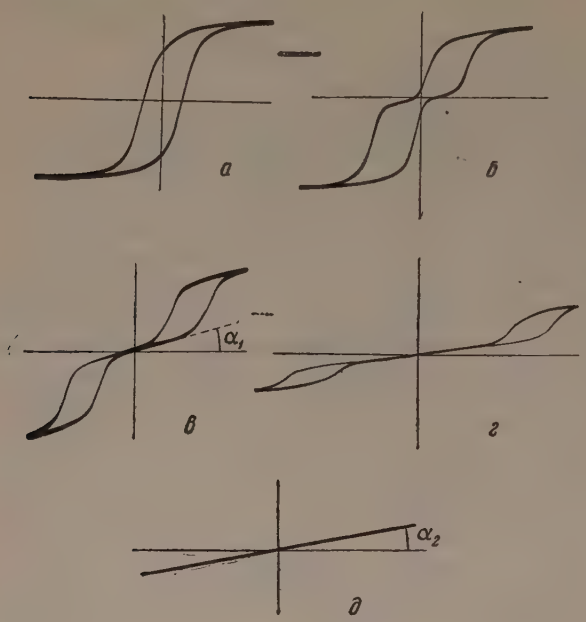


Рис. 1. Петли гистерезиса сегнетовой соли при $t = 18°$, частоте 50 Hz и при облучении γ-лучами Co^{60} мощностью дозы 10^5 г час$^{-1}$: *а* — без облучения (максимальная напряженность поля $E_{max} = 800$ V см$^{-1}$, максимальная поляризация $P_{max} = 18 \cdot 10^{-8}$ см$^{-2}$), *б* — после облучения в течение 1 часа ($E_{max} = 1100$ V см$^{-1}$), *в* — облучение 2 час ($E_{max} = 1100$ V см$^{-1}$), *г* — облучение 5 час ($E_{max} = 1330$ V см$^{-1}$), *д* — облучение 11 час. ($E_{max} = 1330$ V см$^{-1}$)

в полях насыщения. Особенно интересно отметить, что и в том случае, когда после длительного облучения двойные петли уже не появляются (рис. 1, *д*), наклон линейной зависимости $P(E)$ не остается постоянным: при некоторой, довольно большой, напряженности поля угол наклона этой зависимости тоже начинает уменьшаться (рис. 4, *а*).

Это обстоятельство также удобно наблюдать при наложении постоянного смещающего поля: на рис. 4, *б* виден участок зависимости $P(E)$ в месте изгиба, причем $E_{пост}$ равна той напряженности поля, при которой начинается изменение наклона.

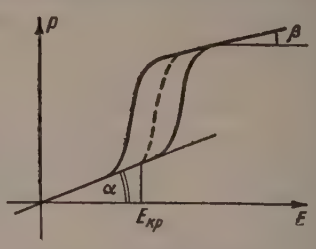


Рис. 2. Рисунок одной из половин двойной петли гистерезиса сегнетовой соли

Процесс поляризации сегнетоэлектриков тесно связан с перестройкой и переориентацией доменной структуры [2]. Как известно [3], доменная структура имеется не только у образцов, облученных в малой степени, но и у образцов, подвергшихся длительному облучению, т. е. у таких образцов, у которых наблюдаются аномальные петли гистерезиса или петли гистерезиса вовсе отсутствуют.

При помощи поляризационного микроскопа и стробоскопического освещения мы наблюдали поведение доменной структуры у образцов с двойными петлями гистерезиса при наложении постоянных и переменных электрических полей. Держатель термостатированного столика микроскопа включался в схему Сойера—Тоуэра, что давало возможность одновременно наблюдать характер поляризации образца по петле гистерезиса и доменную структуру образца. Эти качественные наблюдения показывают, что переориентация доменов начинается только при полях, равных критическим на петле гистерезиса; в докритических полях никакого видимого

изменения в доменной структуре не происходит. Другими словами, процесс переориентации доменов соответствует появлению гистерезисных участков на концах линейного участка, причем правая ветвь двойной петли получается при переориентации доменов одной полярности, а левая ветвь — при переориентации доменов другой полярности. Размеры ветвей (т. е. гистерезисных участков) двойных петель определяются «долей участия» доменов в поляризации образца. После непродолжительного облучения γ-излучением, когда одна ветвь двойной петли составляет примерно половину исходной петли гистерезиса (рис. 1, *а*, *б*), переориентация доменов происходит полностью. После длительного облучения, вызывающего значительное уменьшение ветвей двойной петли, происходит частичная перестройка доменной структуры. И, наконец, после исчезновения двойных

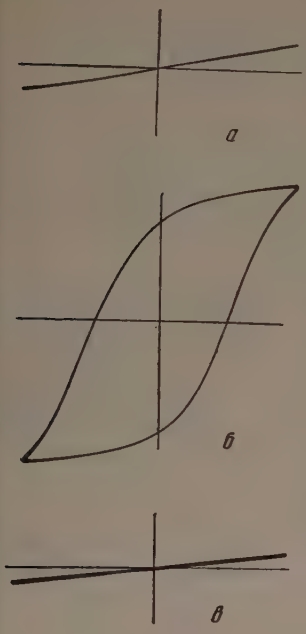


Рис. 3. Различные участки двойной петли гистерезиса сегнетовой соли, полученные при наложении постоянного смещающего поля ($t = 18{,}6°$, частота 50 Hz, время облучения образца γ-лучами 2 час, максимальная напряженность переменного поля на всех фотографиях $E_{max} = 330$ V см$^{-1}$): *а* — $E_{пост} = 0$, *б* — $E_{пост} = 450$ V см$^{-1}$, *в* — $E_{пост} = 2000$ V см$^{-1}$

петель никаких изменений в доменной структуре при наложении электрических полей не наблюдается.

Для более полного определения изменений сегнетоэлектрических свойств облученных γ-лучами кристаллов сегнетовой соли нами были исследованы температурные зависимости аномальной поляризации образцов, получавших возрастающие дозы излучения. Держатель термостата, в котором находился образец, поочередно подключался к емкостному

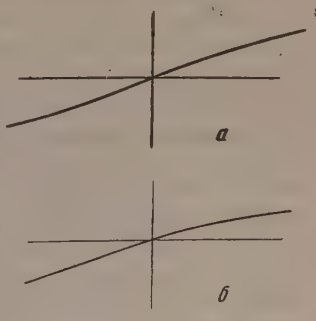


Рис. 4. Поляризация сегнетовой соли после длительного облучения γ-лучами ($t = 18°$, частота 50 Hz, время облучения 11 час): *а* — максимальная напряженность переменного поля $E_{max} = 2660$ V см$^{-1}$, напряженность постоянного поля $E_{пост} = 0$; *б* — $E_{max} = 1800$ V см$^{-1}$, $E_{пост} = 1400$ V см$^{-1}$

мосту и к схеме Сойера—Тоуэра, что давало возможность одновременно с измерением диэлектрической проницаемости в слабых полях фотографировать петли гистерезиса.

Зависимость диэлектрической проницаемости в слабых полях от температуры для одного из изучавшихся нами образцов до облучения γ-лучами имеет вид известной кривой с двумя резкими максимумами в точках Кюри (рис. 5, кривая *а*). По мере облучения пики кривой сглаживаются и сдвигаются один к другому (рис. 5, кривая *б*), переходя в пределе в кривую с широким плато (рис. 5, кривая *в*). На рис. 5 кривая *б* получена после длительности облучения, дающей в сильных полях двойную петлю гистерезиса (рис. 1, *в*), а кривая *в* — после длительности облучения, приводящей к исчезновению двойных петель (рис. 1, *д*).

Представляет определенный интерес сопоставить результаты измерений диэлектрических проницаемостей в слабых и сильных электрических полях. Измерения, выполненные по фотографиям петель гистерезиса, показали, что кривые температурных зависимостей диэлектрических проницаемостей, определяемых углами наклона линейных участков на рис. 1, *в* и *д* (углы α_1 и α_2), практически совпадают с кривыми *б* и *в* на рис. 5, полученными измерением на емкостном мосте в слабых полях. Что касается самих ветвей аномальных петель гистерезиса, то они изменяются с температурой подобно нормальным петлям.

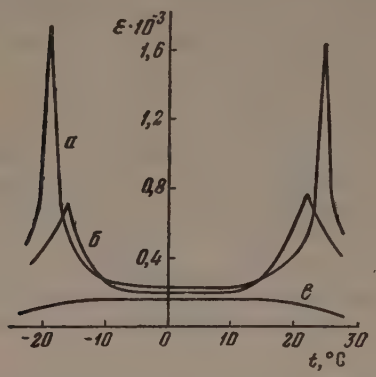


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости облученной γ-лучами сегнетовой соли от температуры, измеренная на емкостном мосте при напряженности поля 8 V см$^{-1}$: *а* — без облучения, *б* — после облучения в течение 2 час, *в* — после облучения в течение 11 час 10 мин

Значительный интерес представляют исследования пьезоэффекта у образцов сегнетовой соли, подвергшихся радиоактивному облучению. Нами были проведены ориентировочные измерения пьезоэлектрической константы g_{14} таких образцов статическим методом при помощи электрометра. Установлено, что в пределах точности измерений облученные образцы, имеющие аномальную поляризацию, включая линейную (рис. 1, *г*), обладают пьезоэффектом и имеют почти ту же величину пьезоконстанты g_{14}, как и необлученные.

Помимо приведенных экспериментальных данных о некоторых физических свойствах сегнетовой соли, подвергшейся радиоактивному облучению, отметим (как это было установлено ранее [1]), что под влиянием γ-облучения сегнетова соль заметно разлагается: выделяются газы (H_2, CO, CO_2, CH_4) в количествах около 5 молекул на 100 eV; кристалл желтеет. Общее число распавшихся анионов $C_4H_4O_6^{-2}$ не велико. При облучении, вызывающем полную потерю сегнетоэлектрических свойств, распадается одна молекула соединения на несколько тысяч. При этом нейтрализуется заряд пары ионов, что, по-видимому, вызывает натяжения в кристаллической решетке.

Исходя из изложенных фактов, можно сделать предположение, что линейная часть двойной петли гистерезиса представляет собой растянутый начальный участок кривой поляризации сегнетовой соли (участок начальной диэлектрической проницаемости). Такое удлинение начального участка может вызываться продуктами распада сегнетовой соли, образующимися в процессе облучения: застревая в кристаллической решетке и вызывая в ней натяжения, они как бы «заклинивают» домены. Для переориентации доменов теперь нужны значительно бо́льшие напряженности поля; при длительном же облучении переориентации вообще не происходит.

Интересно отметить, что ввод примесей в кристаллическую решетку в процессе выращивания кристаллов сегнетовой соли, как это было показано Эйснером [4], в ряде случаев также приводит к возникновению аномальной поляризации. По нашим наблюдениям, аномальная поляризация возникает и при облучении кристаллов сегнетовой соли рентгеновыми лучами, однако двойные петли в этом случае получаются менее четкими (рис. 6).

Процесс поляризации, характеризуемый аномальными петлями гистерезиса (рис. 1, *в*), принято связывать с поляризацией теоретически предсказанных Киттелем и изученных другими авторами [5—7] антисегнетоэлектрических кристаллов, у которых электрические диполи в соседних элементарных ячейках расположены антипараллельно.

Натяжения, возникающие в кристаллической решетке сегнетовой соли в результате ввода примесей при облучении или при выращивании, по-видимому, переводят кристалл в энергетически новое состояние. В этом состоянии антипараллельное расположение доменов приводит к линейной поляризации в докритических полях, аналогично тому, как у антисегнетоэлектриков участки с линейной поляризацией объясняются антипараллельным расположением диполей в соседних элементарных ячейках.

Рис. 6. Петля гистерезиса сегнетовой соли, облученной рентгеновыми лучами. Время облучения 1 час. Излучение Mo, напряжение на трубке 56 kV, ток через трубку 10 mA

С точки зрения внешней аналогии с антисегнетоэлектриками особый интерес представляет исследование зависимости критического поля от температуры. Измерения, проведенные по двойным петлям гистерезиса, показывают, что критическое поле с понижением температуры, вообще говоря, увеличивается. Измерения по петлям являются приближенными и для получения более точной зависимости $E_{кр}(t)$ необходимы, по-видимому, другие методы.

Изучение аномальной поляризации сегнетовой соли, аналогичной поляризации антисегнетоэлектриков, позволяет рассчитывать на возможность более глубокого выяснения особенностей поляризации как у сегнетоэлектриков, так и у антисегнетоэлектриков, установления связей между этими явлениями и различий между ними.

Для сегнетовой соли такая возможность осуществляется сравнительно просто, так как в зависимости от длительности облучения мы имеем возможность в значительной степени изменять характер поляризации кристалла — от поляризации чисто сегнетоэлектрической до поляризации, подобной поляризации антисегнетоэлектриков.

Автор благодарен И. С. Желудеву за руководство данной работой и А. С. Баберкину за помощь в проведении облучения.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Желудев И. С., Проскурнин М. А., Юрин В. А., Баберкин А. С., ДАН СССР, **103**, 207 (1955).
2. Чернышева М. А., Диссертация.— Институт кристаллографии АН СССР, М., 1955.
3. Желудев И. С., Юрин В. А., Изв. АН СССР, Серия физич., **20**, 2 (1956).
4. Эйснер И. Я., см. настоящий номер журнала, стр. 334.
5. Kittel C., Phys. Rev., **82**, 729 (1951).
6. Schirane G., Sawaguchi E., Takagi Y., Phys. Rev., **84**, 476 (1951).
7. Gross L. E., Nicholson B. J., Phil. Mag., **46**, 376 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. Я. ЭЙСНЕР

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГИСТЕРЕЗИСА СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

Зависимость поляризации от напряженности электрического поля вдоль оси X была обнаружена и исследована в кристаллах сегнетовой соли и кристаллах сегнетовой соли, содержащих дейтерий в кристаллизационной воде [1—3]. Диэлектрический гистерезис изоморфных кристаллов $NaKC_4H_4O_6.4H_2O$ и $NaNH_4C_4H_4O_6.4H_2O$ был обнаружен Еремеевым и Курчатовым [4]. Нами изучались свойства сегнетовой соли при наличии в ней неизоморфных примесей. Исследования [5] на переменном токе частоты 50 Hz показали, что присутствие примесей Mo, B и Cu изменяет электрические свойства сегнетовой соли: смещаются точки фазового перехода, изменяются сегнетоэлектрические свойства и уменьшается тангенс угла диэлектрических потерь.

С целью дальнейшего изучения сегнетовой соли с примесными элементами мы наблюдали связь между мгновенным значением поляризации и приложенным напряжением, главным образом для X-срезов в интервале температур $-20 \div +40°$. Явление диэлектрического гистерезиса исследовалось нами при помощи катодного осциллографа по известной схеме, разработанной Сойером и Тоуэром [1] и другими исследователями [2, 3, 6]. Осциллограммы фотографировались в масштабе 1 : 1 на фотопленке, по которой и делался количественный анализ. Осциллографические исследования велись при постоянной или очень медленно меняющейся температуре образца.

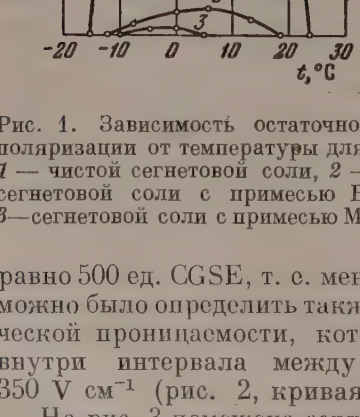


Рис. 1. Зависимость остаточной поляризации от температуры для: *1* — чистой сегнетовой соли, *2* — сегнетовой соли с примесью B, *3*—сегнетовой соли с примесью Mo

Сначала исследовалось явление диэлектрического гистерезиса сегнетовой соли, не содержащей искусственно введенных примесей. Результаты, полученные из анализа осциллограмм, следующие: коэрцитивная сила растет с изменением температуры от нуля в точках Кюри до максимального значения ~ 150 V см$^{-1}$ в интервале $10 \div 20°$; остаточная поляризация (рис. 1) растет с изменением температуры от нуля в точках Кюри до максимального значения, которого достигает при $t = 4°$; оно равно 500 ед. CGSE, т. е. меньше, чем у Хаблюцеля [2]. Из осциллограмм можно было определить также температурный ход нормальной диэлектрической проницаемости, которая достигает максимального значения 7000 внутри интервала между точками Кюри при напряженности поля 350 V см$^{-1}$ (рис. 2, кривая *2*).

На рис. 3 помещена серия осциллограмм сегнетовой соли, содержащей Mo. В интервале температур между точками Кюри ($-9{,}5 \div +5°$) поляризация изменяется нелинейно с температурой, вне этих точек она является линейной функцией температуры, и гистерезис исчезает. В отличие от петель гистерезиса чистой сегнетовой соли, площадь петли у сегнетовой со-

ли с примесью Mo (рис. 4) очень мала и изменяется весьма незначительно с изменением температуры. Коэрцитивная сила, равная нулю в точках Кюри, растет до 20 V см$^{-1}$ между этими точками и остается почти без изменений в этом интервале (рис. 5, кривая *3*), тогда как эта величина у чистой сегнетовой соли и сегнетовой соли с примесью B меняется в том же интервале очень значительно (рис. 5, кривые *1* и *2*).

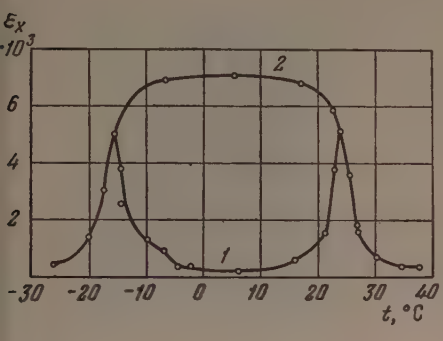


Рис. 2

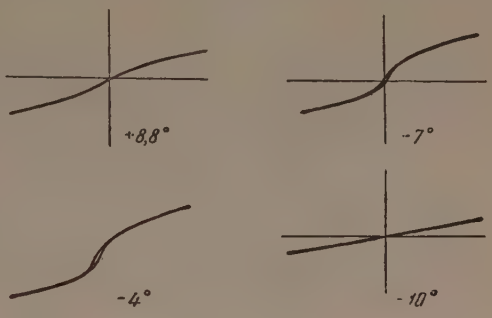


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости *X*-среза чистой сегнетовой соли от температуры при напряженности: *1* — 20 V см$^{-1}$, *2* — 350 V см$^{-1}$

Рис. 3. Влияние температуры на осциллограммы петель гистерезиса сегнетовой соли с примесью Mo (f = 50 Hz, E_{max} = 700 V см$^{-1}$, P_{max} = 6,9·10^{-8} C см$^{-2}$)

Зависимость поляризации P_{max} этой же соли от температуры имеет вид, аналогичный зависимости $P_{max} = f(t)$ для чистой сегнетовой соли (рис. 6, кривые *4* и *1*).

На рис. 7 помещена серия осциллограмм *X*-среза сегнетовой соли с примесью B. Особенностью этих петель является некоторая их деформация: они суживаются в области малых напряженностей, что сказы-

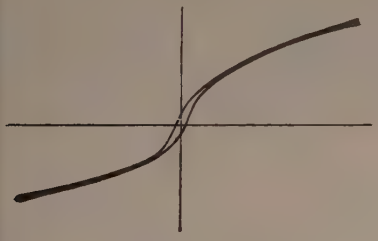


Рис. 4

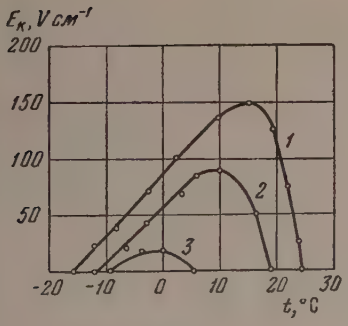


Рис. 5

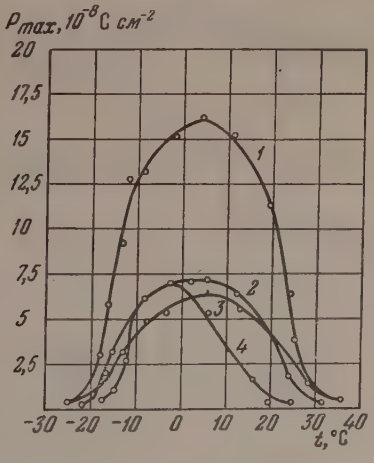


Рис. 6

Рис. 4. Типичная осциллограмма петли гистерезиса сегнетовой соли с примесью Mo

Рис. 5. Зависимость коэрцитивного поля E_k от температуры для: *1* — чистой сегнетовой соли, *2* — сегнетовой соли с примесью *B*, *3* — сегнетовой соли с примесью Mo

Рис. 6. Зависимость максимальной поляризации от температуры для: *1* — чистой сегнетовой соли, *2* — сегнетовой соли с примесью B, *3* — сегнетовой соли с примесью Cu, *4* — сегнетовой соли с примесью Mo

вается на значениях как остаточной поляризации, так и коэрцитивной силы. Коэрцитивная сила, равная нулю в точках Кюри, растет до величины 90 V см$^{-1}$ при температуре ~10°. Остаточная поляризация достигает максимального значения в 75 ед. CGSE при температуре 6°. Наиболее широкие петли гистерезиса получаются в интервале температур 0÷10°, как и для чистой сегнетовой соли.

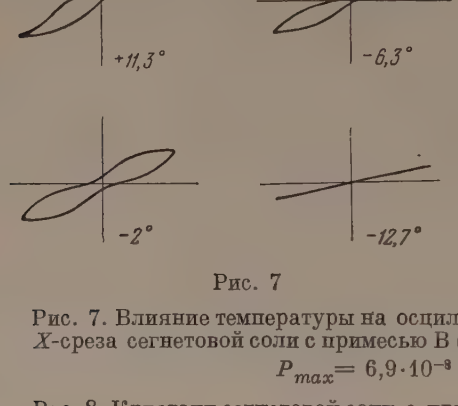


Рис. 7

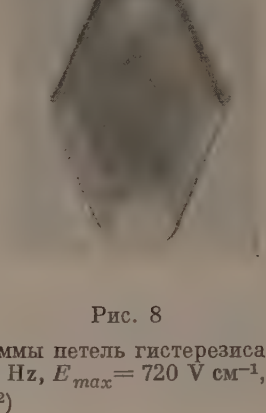


Рис. 8

Рис. 7. Влияние температуры на осциллограммы петель гистерезиса X-среза сегнетовой соли с примесью B (f=50 Hz, E_{max}= 720 V см$^{-1}$, P_{max}= 6,9·10^{-8} C см$^{-2}$)

Рис. 8. Кристалл сегнетовой соли с примесью Cu; на образце видна селективная абсорбция Cu

Далее мы изучали серии осциллограмм сегнетовой соли, содержащей Cu. Здесь необходимо подчеркнуть следующее обстоятельство. В кристаллах, которые выращиваются из раствора комплексного соединения сегнетовой соли и меди, происходит селективная адсорбция меди, что хорошо видно по своеобразной фигуре окраски кристаллов (рис. 8). В связи

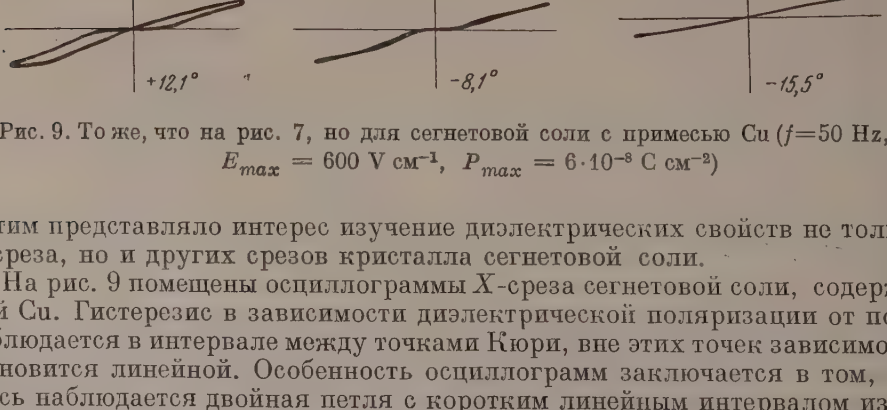


Рис. 9. То же, что на рис. 7, но для сегнетовой соли с примесью Cu (f=50 Hz, E_{max} = 600 V см$^{-1}$, P_{max} = 6·10^{-8} C см$^{-2}$)

с этим представляло интерес изучение диэлектрических свойств не только X-среза, но и других срезов кристалла сегнетовой соли.

На рис. 9 помещены осциллограммы X-среза сегнетовой соли, содержащей Cu. Гистерезис в зависимости диэлектрической поляризации от поля наблюдается в интервале между точками Кюри, вне этих точек зависимость становится линейной. Особенность осциллограмм заключается в том, что здесь наблюдается двойная петля с коротким линейным интервалом изменения поляризации в зависимости от напряженности. По осциллограммам была определена нормальная диэлектрическая проницаемость. Ее тем-

пературная зависимость показана на рис. 10 (при напряженности поля 20 и 600 V см$^{-1}$).

Между точками Кюри диэлектрическая проницаемость достигает в среднем значения 750. На осциллограммах (рис. 11), полученных для среза, параллельного грани (210) этого же кристалла, под действием электрического поля, направленного перпендикулярно к грани (210), несомненно выделяется линейный участок зависимости поляризации от напряженности поля. После него следует нелинейный, типичный для сегнетоэлектриков участок.

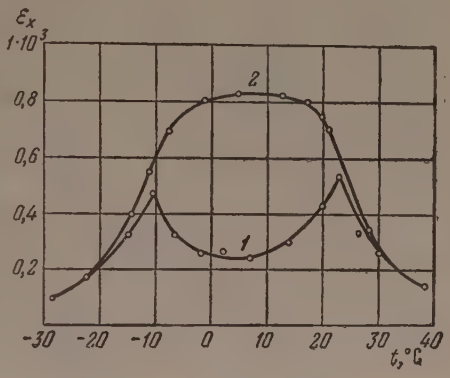


Рис. 10. Зависимость диэлектрической проницаемости сегнетовой соли с примесью Cu от температуры для разных напряженностей поля: *1* — при 10 V см$^{-1}$, *2* — при 600 V см$^{-1}$

Аналогичные осциллограммы получены также для среза, параллельного грани (210), кристалла, выращенного из раствора сегнетовой соли и

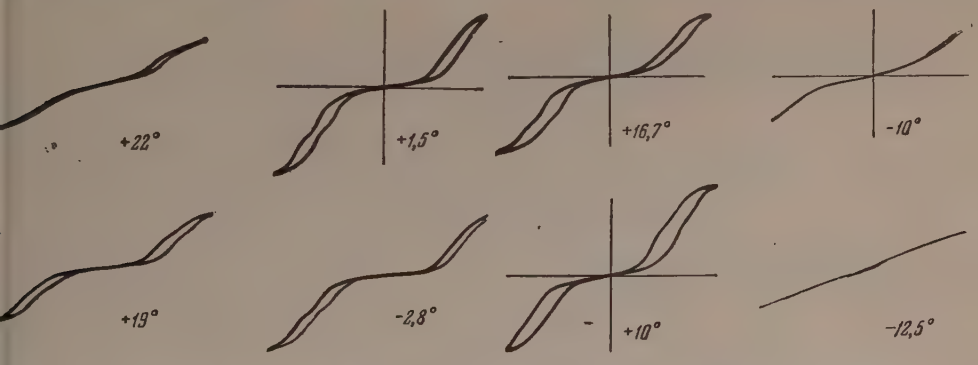


Рис. 11. То же, что на рис. 9, но для среза сегнетовой соли с примесью Cu, параллельного грани (210) (f = 50 Hz, E_{max} = 860 V см$^{-1}$, P_{max} = 8,6·10^{-8} C см$^{-2}$)

уксуснокислой меди (рис. 12). В пределах применявшихся нами полей эти кристаллы при t = —12,7° поляризуются по линейному закону. При более высоких температурах такого типа петли наблюдались для некоторых антисегнетоэлектриков [7—9].

Наконец, мы приводим одну осциллограмму X-среза кристалла сегнетовой соли (рис. 13), подвергнутой облучению рентгеновыми лучами. Петля гистерезиса получилась аномальная, похожая на петли, обнаруженные для сегнетовой соли после предварительного радиоактивного облучения [10]. Заметно ее сходство с петлями гистерезиса, которые были нами получены для сегнетовой соли с примесями B и Cu. Анализируя петли гистерезиса образцов, получивших довольно значительную дозу рентгеновского излучения, можно сделать заключение, что облучение не увеличивает диэлектрических потерь, как это имело место для облученных кристаллов каменной соли [11]. В отличие от некоторых, разобранных нами выше случаев, никакого смещения точек Кюри здесь не было обнаружено.

Выводы

На основании изложенного материала можно сделать следующие выводы.

1. Кристаллы сегнетовой соли, содержащие примеси Mo, B или Cu, исследованные в переменном поле с частотой 50 Hz, при напряженностях порядка 700 V $см^{-1}$ обнаруживают в соответствующих интервалах температур диэлектрический гистерезис, но петли гистерезиса отличаются от петель, типичных для кристаллов чистой сегнетовой соли.

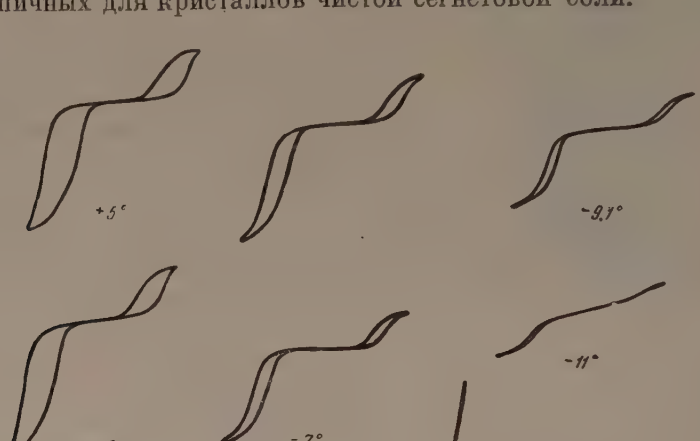


Рис. 12. То же, что на рис. 11, но для кристалла, выращенного из раствора сегнетовой соли и уксуснокислой меди

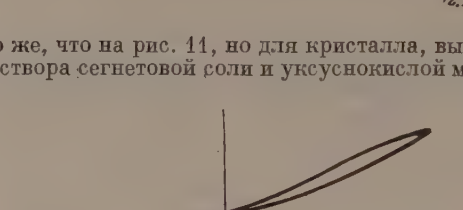


Рис. 13. Типичная осциллограмма *X*-среза кристалла рентгенизированной сегнетовой соли

2. Кристаллы сегнетовой соли, выращенные из ее раствора в присутствии молибденовокислого аммония, обнаруживают в сильных электрических полях только незначительные диэлектрические потери. В области температур между точками Кюри наблюдается нелинейная зависимость поляризации от напряженности электрического поля.

3. Кристаллы сегнетовой соли с примесью B, выращенные из раствора в условиях взаимного насыщения, дают аномальные петли гистерезиса, суженные в области малых напряженностей электрического поля. Эту деформацию петель можно понимать как результат торможения процесса переориентации доменов [12] примесными включениями.

4. Кристаллы сегнетовой соли с примесью Cu обнаруживают яркую аномалию петли диэлектрического гистерезиса. Эта аномалия состоит в том, что в некотором, довольно значительном диапазоне напряженности электрического поля — это относится к срезам, параллельным грани (210),— поляризация является линейной функцией напряженности, и,

только начиная с некоторого значения поля, возникает петля гистерезиса. Очевидно, условия возникновения поляризации при наличии примесных ионов изменяются с увеличением внешнего электрического поля.

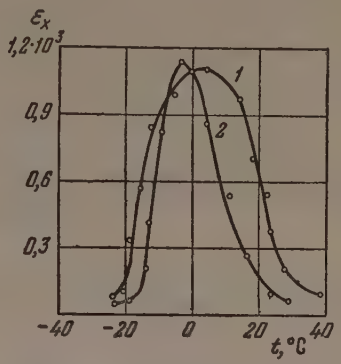


Рис. 14. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры: *1* — сегнетовой соли с примесью B при напряженности 720 V см$^{-1}$, *2* — сегнетовой соли с примесью Mo при напряженности 700 V см$^{-1}$

Вопрос о том, имеет ли в данном случае место фазовый переход в точках Кюри из параэлектрического состояния в антисегнетоэлектрическое, требует дополнительного экспериментального исследования.

5. По петлям гистерезиса кристаллов сегнетовой соли с примесями Mo, B, Cu определена зависимость диэлектрической проницаемости этих кристаллов в сильных электрических полях от температуры (рис. 14).

Львовский гос. педагогический
институт

Цитированная литература

1. Sawyer C. B., Tower C. H., Phys. Rev., 35, 269 (1930).
2. Hablützel I., Helv. Phys. Acta, 12, 489 (1939).
3. David R., Helv. Phys. Acta, 8, 431 (1935).
4. Еремеев М., Курчатов Б., ЖЭТФ, 2, 329 (1932).
5. Эйснер И. Я., Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 215 (1956).
6. Вул Б. М., Гольдман И. М., ДАН СССР, 57, 21 (1946).
7. Sawaguchi E., J. Phys. Soc. of Japan, 8, 615 (1953).
8. Gen Shirane, Phys. Rev., 86, 219 (1952).
9. Sawaguchi E., Maniwa H., Hashino S., Phys. Rev., 83, 1078 (1951).
10. Желудев И. С., Юрин В. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 211 (1956).
11. Сикорский Ю. А., ДАН СССР, 40, 47 (1948).
12. Чернышева М. А., ДАН СССР, 81, 1065 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Р. Е. ПАСЫНКОВ

О МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ТЕОРИЯХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНАТА БАРИЯ

В настоящее время для объяснения молекулярной природы сегнетоэлектрических свойств титаната бария предложено два существенно различных механизма, на основе которых построены «теории ионных смещений» и «электронная теория». Авторы существующих теорий ионных смещений [1—4] исходят из предположения, что спонтанная поляризация в сегнетоэлектриках представляет собой результат неупругих смещений ионов, сопровождающихся благодаря воздействию эффективных полей значительной электронной поляризацией.

Напротив, в электронной теории [5] предполагаются самопроизвольные деформации электронных оболочек ионов с их последующим упругим смещением из положений равновесия. Оба предложенных механизма, несмотря на существенные различия, качественно, а в известных случаях даже количественно объясняют некоторые группы экспериментальных фактов. Вместе с тем, их некоторые физические предпосылки содержат противоречия. В связи с этим представляется своевременным рассмотрение и развитие отдельных положений этих теорий.

О дальнейшем развитии теорий ионных смещений

Согласно этим теориям, смещения ионов из их симметричных положений вызывают появление значительных эффективных полей, действие которых благоприятствует закреплению ионов в их смещенных положениях. Образующаяся при этом спонтанная поляризация обусловлена также электронными дипольными моментами, появление которых связано с действием эффективных полей на электронные оболочки ионов. Взаимодействие ионов учитывается двояко: взаимодействие ближайших соседей задается некоторой функцией координат $U_k(x, y, z)$, воспроизводящей тот энергетический рельеф, по которому «движутся» ионы, принадлежащие k-ой подрешетке; силы дальнодействия, т. е. электростатические силы, вводятся добавлением к $U_k(x, y, z)$ члена $q'_k(\mathbf{F}_k\mathbf{r}_k)$, который равен потенциальной энергии иона с зарядом q_k, сместившегося в эффективном поле $\mathbf{F}_k$ на величину $\mathbf{r}_k$*. Эффективное поле зависит не от мгновенных, а от средних координат всех остальных ионов, следовательно, от статистических особенностей всей кристаллической решетки в целом.

В соответствии с этими представлениями проведенные различными авторами теоретические исследования сводятся к решению двух, в известном смысле самостоятельных, задач:

1) вычислению эффективных полей, действующих на различные ионы, а также полной поляризации как функций приложенного поля и средних смещений ионов;

---

* Через q'_k мы обозначаем, согласно терминологии Козловского [6], «динамический заряд», учитывающий изменение действующей на сместившийся ион электростатической силы за счет появления электронного дипольного момента.

2) составлению и решению уравнений, определяющих электрическое и тепловое состояния кристалла в условиях термодинамического равновесия; эти уравнения дают возможность определить точки фазовых переходов, зависимость спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости от температуры, скачок энтропии и т. д.

При вычислении эффективных полей, действующих на различные ионы решетки, применяется известный метод Лоренца, причем наиболее важной частью задачи является вычисление полей, создаваемых смещенными зарядами и диполями, находящимися внутри сферы Лоренца. Вычисление, в процессе которого решетка кристалла делится на m простых одноатомных кубических подрешеток (для $BaTiO_3$ $m = 5$), приводит к следующим формулам [6]:

$$F_{kx} = \gamma_k E_x + \sum_{k'=1}^{m} \beta_{kk'} P_{gk'x} \qquad (1а)$$

и

$$P_x = \gamma_p E_x + \sum_{k=1}^{m} \rho_{k'} P_{gk'x}, \qquad (1б)$$

здесь P_x — составляющая полной поляризации кристалла, P_{gkx} — электрический момент единицы объема, образующийся в результате смещения ионов k-ой подрешетки из симметричного положения ($P_{gkx} = Nq_k\bar{x}_k$, где N — число ячеек в единице объема, а $\bar{x}_k$ — среднее смещение иона), E_x — составляющая приложенного поля, γ_k, γ_p, $\beta_{kk'}$, $\rho_{k'}$ — коэффициенты, зависящие от поляризуемостей и зарядов ионов, от структуры решетки.

Существенно подчеркнуть, что все эти коэффициенты вычислены в предположении, что ионы являются точечными, заряды ионов и их поляризуемости соответствуют величинам, принятым для свободных ионов и без учета перекрытия электронных оболочек и термических колебаний ионов. Все это ставит под сомнение достоверность даже наиболее тщательных расчетов коэффициентов (см. [1]). В связи с этим вызывает сомнение также возможность получения хорошего количественного совпадения теорий, использующих вычисленные таким образом значения коэффициентов, с результатами эксперимента. Поэтому наиболее существенным результатом решения задачи об эффективных полях является установление функциональной связи между F_{kx}, P_x, E_x и P_{gkx} и порядки коэффициентов в формулах (1). Именно эти факторы являются определяющими при получении важнейших качественных характеристик сегнетоэлектриков, которые при современном состоянии теории наиболее целесообразно сравнивать с экспериментальными данными.

Если предположить, что появление спонтанной поляризации обусловливают ионы, принадлежащие одной подрешетке (например, ионы титана), суммы в (1) будут содержать лишь один член:

$$F_{kx} = \gamma_k E_x + \beta_k P_{gkx} \qquad (2а)$$

и

$$P_{kx} = \gamma_p E_x + \rho_k P_{gkx}. \qquad (2б)$$

В таком виде эти формулы по существу ничем не отличаются от полуэмпирических формул Мэзона и Маттиаса [1], которые в несколько видоизмененной форме были также использованы в электронной теории. Отличие заключается лишь в том, что в формулах, соответствующих (2а) и (2б), автор электронной теории вместо момента P_{gkx} подставляет поляризацию P_{ex}, обусловленную деформацией электронных оболочек.

Уравнения состояния кристаллической решетки определяются при помощи свободной энергии системы:

$$A = -NkT \ln Z, \tag{3}$$

где Z — статистический интеграл.

Вычисление Z производится в существующих ионных теориях без учета квантовомеханических эффектов и основано на следующих предположениях:

1) потенциальная энергия иона задается функцией $U_k(x,y,z) - q'_k(\mathbf{F}_k\mathbf{r}_k)$, а интегралы, описывающие состояние отдельных ионов, мультипликативны, что равносильно пренебрежению корреляциями между мгновенными положениями этих ионов;

2) возникновение спонтанной поляризации обусловливают ионы, называемые в дальнейшем сегнетоактивными, которые принадлежат к одной подрешетке (обычно это ионы Ti^{+4}), в связи с чем принимается во внимание статистическое распределение только этих ионов и игнорируются температурные эффекты, связанные с колебаниями других структурных элементов кристаллической решетки.

В соответствии с этими представлениями Z записывается в форме:

$$Z = \frac{1}{N!}\left\{\frac{(2\pi kTm_k)^{3/2}}{h^3}\int\limits_{V_k}\exp\left[-\frac{U_k(x,y,z) - q'_k(\mathbf{F}_k\mathbf{r}_k)}{kT}\right]dV_k\right\}^N, \tag{4}$$

где m_k — масса иона, а h — постоянная Планка.

Подставляя (4) в (3) и дифференцируя по P_{gkx}, получим связь:

$$P_{gkx} = \frac{\partial A}{\partial F_{kx}}.$$

Выражая в этой формуле F_{kx}, согласно (2а), через P_{gkx} и E_x, получим уравнение, решение которого дает зависимость спонтанной поляризации (при $E_x = 0$) и диэлектрической проницаемости от температуры.

Таковы схема и основные приближения развитых в настоящее время теорий ионных смещений. Они различаются одна от другой видом и способом задания функции $U_k(x, y, z)$. Так, в теории Мэзона и Маттиаса [1] $U_k(x, y, z)$ дается в виде смещенных относительно центра ячейки шести локальных минимумов. Девоншир [3] и Слейтер [2] записывают $U_k(x,y,z)$ в форме, характерной для ангармонического осциллятора. Подробный анализ и сопоставление этих теорий, в результате которых отдается предпочтение модели ангармонических осцилляторов, см. в [5, 7, 8].

Нашей целью сейчас является не сравнение этих теорий, а рассмотрение указанного выше общего для них предположения о том, что существенными являются термические колебания только сегнетоактивных ионов, точнее ионов, принадлежащих только одной подрешетке. В настоящее время, когда рентгено- и нейтронографическими исследованиями установлено [8, 9], что в $BaTiO_3$ смещаются ионы всех подрешеток, это предположение представляется весьма спорным даже в рамках, сделанных выше общих допущений.

В связи с этим попытаемся рассмотреть более общий случай, основанный на предположении, что имеют место колебания всех ионов кристаллической решетки. При этом мы оставляем в силе предположения, сделанные при выводе формулы для эффективных полей, а также предположение об отсутствии корреляции между мгновенными положениями отдельных ионов. Более корректный расчет эффективных полей (с учетом квантовомеханических эффектов) и вопрос о корреляциях являются общей проблемой физики твердого тела. Попытки учета корреляций, в связи с проблемой сегнетоэлектричества, сделаны Клячкиным [10] и Козловским [11]. Однако в [10] применен метод Боголюбова к решетке, состоящей из вращающихся диполей, а в [11] рассмотрены одномерные связанные колебания одной сегнетоактивной подрешетки, в то время как все остальные ионы предполагаются жестко закрепленными.

В соответствии со сказанным статистический интеграл запишем теперь следующим образом:

$$Z = \frac{1}{N!}\prod_{k=1}^{m}\left\{\left[\frac{(2\pi kTm_k)^{3/2}}{h^3}\int_{V_k}\exp\left(-\frac{U_k(x,y,z)-q'_k(F_k r_k)}{kT}\right)dV_k\right]\right\}^N, \qquad (5)$$

где m — число подрешеток.

В частном случае (например, модель локальных минимумов в интерпретации Мэзона и Маттиаса), когда $U_k(x, y, z)$ может принимать лишь дискретные значения, интеграл в (5) следует записать в виде суммы:

$$\sum_{j=1}^{n}\exp\left[-\frac{U_{jk}-q'_k\ \mathbf{F}_k\mathbf{r}_k)}{kT}\right]V_j,$$

где n — число дискретных состояний с энергией U_{jk}, V_j — объем, определенный статистическим весом состояния U_{jk}, r_k — в данном случае — средняя координата иона, находящегося в этом состоянии.

Мы здесь ограничиваемся предположением, что U_k обладает симметрией отражения и что подынтегральная функция убывает настолько быстро с ростом r_k, что можно без ущерба для точности заменить интегрирование по объему элементарной ячейки интегрированием с бесконечными пределами.

Свободная энергия равна:

$$A = -NkT\ln\left(\frac{e}{N}\prod_{k=1}^{m}\frac{(2\pi kTm_k)^{3/2}}{h^3}\right) -$$

$$-NkT\sum_{k=1}^{m}\ln\left[\int\exp\left(-\frac{U_k-q'_k(\mathbf{F}_k\mathbf{r}_k)}{kT}\right)dV_k\right]. \qquad (6)$$

Далее имеем:

$$Pq_{kx} = Nq_k\bar{\mathbf{x}}_k = \frac{Nq_k\int x_k\exp\left[-\frac{U_k-q'_k(\mathbf{F}_k\mathbf{r}_k)}{kT}\right]dV_k}{\int\exp\left[-\frac{U_k-q'_k(\mathbf{F}_k\mathbf{r}_k)}{kT}\right]dV_k} = \frac{q_k}{q'_k}\cdot\frac{\partial A}{\partial F_{kx}}. \qquad (7)$$

Дифференцируя по всем F_{kx} и подставляя (1а), получим систему $3m$ уравнений вида:

$$Pq_{kx} - \varphi_{kx}(T; E_x, E_y, E_z; P_{gix},\ldots, P_{gkx},\ldots, P_{gmz}) = 0, \qquad (8)$$

где

$$\varphi_{kx}(T; E_x, \ldots; P_{gmz}) = \frac{1}{\nu_k}\left(\frac{\partial A}{\partial F_{kx}}\right)_{(F_{ki}=\gamma_k E_i+\sum_{k=1}^{m}\beta_{kk'}P_{gki})}; \quad \nu_k = \frac{q'_k}{q_k}.$$

Полагая все $E_i = 0$, получим уравнение состояния сегнетоэлектрика, определяющее зависимость спонтанной поляризации от температуры:

$$P^0_{gkx} - \varphi^0_{kx}(T; P^0_{g1x},\ldots, P^0_{gkx},\ldots, P^0_{gmz}) = 0. \qquad (9)$$

Рассмотрим сначала важный для дальнейшего частный случай. Предположим, что все ионы совершают чисто гармонические колебания, т. е. все

$$U_k(x, y, z) = a_k(x^2 + y^2 + z^2).$$

В этом случае интегрирование (7) может быть легко произведено, и поэтому (9) перепишется в следующей форме:

$$P^0_{gkx} - \alpha^i_k F_{kx} = 0,$$

$\frac{N\vartheta_k q_k}{2qk}$ — поляризуемость ионных смещений.

Подставляя (1а) в предыдущее выражение, получим систему линейных уравнений вида

$$\sum_{k'=1}^{m} (\alpha_k^i \beta_{kk'} + \delta_{kk'}) P^0_{gk'x} = 0,$$

где

$$\delta_{kk'} = \begin{cases} 1 & \text{при } k' = k, \\ 0 & \text{при } k' \neq k. \end{cases}$$

Вообще говоря, такая система имеет только нулевые решения, т. е. кристалл является параэлектрическим. Однако в частном случае, когда определитель системы с элементами $\alpha_k^i \beta_{kk'} + \delta_{kk'}$ обращается в нуль, возможны отличные от нуля решения вида

$$P^0_{gkx} = \tau A_k,$$

где A_k — алгебраическое дополнение k-ой строки, а τ — некоторая произвольная постоянная. Эти решения, однако, не устойчивы, что легко может быть показано, если непосредственно вычислить свободную энергию, которая в этом случае является безгранично уменьшающейся с ростом P_{ox} функцией квадратов P^0_{gkx}.

Устойчивая сегнетоэлектрическая конфигурация может существовать только тогда, когда выражения свободной энергии кристалла содержат члены, пропорциональные $(P^0_{gkx})^2$, совокупность которых образует величину, меньшую нуля, и более высокие степени P^0_{gkx}, составляющие вместе положительную величину. Члены, содержащие высокие степени P^0_{gkx}, обеспечивают эффект насыщения спонтанной поляризации и могут появиться в выражении для свободной энергии, если ионы хотя бы одной подрешетки движутся в условиях, когда действуют нелинейные силы, иначе говоря, если хотя бы одна из функций $U_k(x, y, z)$ содержит члены более высоких степеней, чем x^2, y^2, z^2. Именно эти члены обусловливают характерные для сегнетоэлектриков температурные и нелинейные эффекты. Что касается первого условия — требования, чтобы члены, пропорциональные $(P^0_{gkx})^2$, составляли отрицательную величину, то, как показано в [12], оно эквивалентно требованию преобладания действующих на сместившийся ион электрических сил над возвращающей упругой силой. Это условие, выведенное для случая одной сегнетоактивной решетки, должно в несколько видоизмененной форме сохраняться и тогда, когда смещаются ионы всех подрешеток.

Таким образом, ионы, совершающие гармонические колебания, не влияют на температурные характеристики сегнетоэлектрика, хотя можно показать, что учет их при расчете эффективных полей и полной поляризации внесет существенную поправку в выражение для коэффициентов (2а) и (2б).

Теория, основанная на предположении, что ионы только одной подрешетки совершают ангармонические колебания, а ионы всех других подрешеток — гармонические колебания, хотя она и явится известным шагом вперед по сравнению с прежними теориями, представляется нам малоправдоподобной. В настоящее время, когда доказано наличие смещения всех ионов, имеются основания предполагать, что все они совершают ангармонические колебания. Расчеты, произведенные Девонширом [3] и Сыркиным [13], показали, что сегнетоэлектричество скорее обусловлено ионами кислорода, чем ионами титана и, следовательно, колебания ионов кислорода и непосредственно связанных с ними ионов бария могут иметь выраженный ангармонический характер *.

* Джейнс [5] считает более правдоподобной модель, в которой сегнетоактивными предполагаются ионы кислорода, а не ионы титана.

Этот случай, когда все подрешетки определяют температурные характеристики сегнетоэлектрика, приводит к уравнениям (9).

Согласно теореме о неявных функциях [14], существование единственной и конечной системы решений уравнений вида (9) определяется теми значениями P^0_{gkx}, удовлетворяющими (9), при которых функциональный определитель

$$\begin{vmatrix} 1-\frac{\partial\varphi^0_{1x}}{\partial P^0_{g1x}} & -\frac{\partial\varphi^0_{1x}}{\partial P^0_{g1y}}\cdots & -\frac{\partial\varphi^0_{1x}}{\partial P^0_{gki}}\cdots & -\frac{\partial\varphi^0_{1x}}{\partial P^0_{gmz}} \\ -\frac{\partial\varphi^0_{1y}}{\partial P^0_{g1x}} & 1-\frac{\partial\varphi^0_{1y}}{\partial P^0_{g1y}}\cdots & -\frac{\partial\varphi^0_{1y}}{\partial P^0_{gki}}\cdots & -\frac{\partial\varphi^0_{1y}}{\partial P^0_{gmz}} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ -\frac{\partial\varphi^0_{ki}}{\partial P^0_{g1x}} & -\frac{\partial\varphi^0_{ki}}{\partial P^0_{g1y}}\cdots & 1-\frac{\partial\varphi^0_{ki}}{\partial P^0_{gki}}\cdots & -\frac{\partial\varphi^0_{ki}}{\partial P^0_{gmz}} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ -\frac{\partial\varphi^0_{mz}}{\partial P^0_{g1x}} & -\frac{\partial\varphi^0_{mz}}{\partial P^0_{g1y}}\cdots & -\frac{\partial\varphi^0_{mz}}{\partial P^0_{gki}}\cdots & 1-\frac{\partial\varphi^0_{mz}}{\partial P^0_{gmz}} \end{vmatrix} \tag{10}$$

не равен нулю.

Равенство определителя (10) нулю, свидетельствующее о потере «устойчивости» системой (9), является необходимым и достаточным условием фазового перехода. Получающиеся при этом уравнения позволяют вычислить температуры фазовых переходов. В частности, температура перехода в параэлектрическое состояние найдется при подстановке в определитель (10) тривиальных решений системы (9):

$$P^0_{g1x} = P^0_{g1y} = \ldots = P^0_{gki} = \ldots = P^0_{gmz} \equiv 0\,^*.$$

В связи с этим утверждением покажем, что система не может иметь решения вида

$$P^0_{glx} \equiv 0 \qquad \text{при } P^0_{g1x},\ P^0_{g2x}, \ldots,\ P_{gmz} \neq 0$$

в некоторой конечной области температур, иначе говоря, фазовый переход, связанный с исчезновением какой-либо одной составляющей P^0_{glx} или группы $P^0_{g2x}, \ldots, P^0_{glx}$, не может иметь место. Возможны лишь случаи, когда исчезает вся составляющая P_{0x}, что связано с одновременным обращением в нуль спонтанных смещений всех подрешеток.

Рассмотрим вспомогательную систему уравнений, получающуюся из (9) после умножения каждого уравнения на ρ_k из (1б) и их последующего суммирования:

$$\left.\begin{aligned} P_{0x} - \sum_{k=1}^{m} \rho_k \varphi^0_{kx} = 0, \\ P_{0y} - \sum_{k=1}^{m} \rho_k \varphi^0_{ky} = 0, \\ P_{0z} - \sum_{k=1}^{m} \rho_k \varphi^0_{kz} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

* В случае фазового перехода I рода это утверждение справедливо для перехода из параэлектрической в сегнетоэлектрическую область.

Легко убедиться, что эта система удовлетворяется решениями вида:

$$P_{0x} \equiv 0; \quad P^0_{g1x} = P^0_{g2x} = \ldots = P^0_{gmx} \equiv 0; \quad P_{0y} \neq 0; \quad P_{0z} \neq 0.$$

Действительно, полагая в этом случае $F_{kx} = 0$ и подставляя в (7), имеем:

$$\sum_{k=1}^{m} \rho_k \varphi^0_{kx} = N \sum_{k=1}^{m} \rho_k q_k \frac{\int\limits_{V_k} x_k \exp\left[-\frac{U_k - q'_k(F_{ky} \cdot y + F_{kz} \cdot z)}{kT}\right] dV_k}{\int\limits_{V_k} \exp\left[-\frac{U_k - q'_k(F_{ky} \cdot y + F_{kz} \cdot z)}{kT}\right] dV_k} \equiv 0.$$

Так как $U_k(x, y, z)$ должна быть четной функцией координат, это тождество действительно имеет место.

Аналогично можно доказать существование всех комбинаций решений, описывающих повороты вектора спонтанной поляризации, т. е. низкотемпературные переходы.

Пусть теперь $P_{0x} \neq 0$, но $P^0_{glx} \equiv 0$ при $P^0_{g1x}, \ldots, P^0_{gmz} \neq 0$.

Для простоты положим также $P_{0y} = P_{0z} \equiv 0$, что ввиду доказанной только что независимости обращения P_{0x}, P_{0y} и P_{0z} в нуль не является ограничением.

Согласно (7) и (9), получим

$$\varphi^0_{lx} = \frac{Nq_l \int\limits_{v_l} x_l \exp\left[-\frac{U_l - q'_l F_{lx} x_l}{kT}\right] dv_l}{\int\limits_{v_l} \exp\left[-\frac{U_l - q'_l F_{lx} x_l}{kT}\right] dv_l} \equiv 0.$$

Это возможно, если выполняется тождество

$$F_{lx} = \sum_{k'=1}^{m} \beta_{lk'} (1 - \delta_{lk'}) P^0_{gk'x} \equiv 0. \tag{12}$$

Тождество (12) может выполняться в некоторой области температур, если все P^0_{gkx} (исключая, конечно, P^0_{glx}) пропорциональны одно другому, т. е. если имеет место соотношение:

$$\frac{P^0_{g1x}}{\varkappa_1} = \frac{P^0_{g2x}}{\varkappa_2} = \cdots = \frac{P^0_{gmx}}{\varkappa_m} = f(T), \tag{13}$$

где $\varkappa_k$ — постоянная, зависящая от номера подрешетки.

При этом должно выполняться равенство

$$\sum_{k=1}^{m} \beta_{lk} (1 - \delta_{lk}) \varkappa_k = 0.$$

Частным случаем (13) является $f(T) = \text{const}$.

Рассмотрим отношение:

$$\frac{P^0_{glx}}{P^0_{gkx}} = \frac{\varkappa_l}{\varkappa_k} =$$

$$= \frac{Nq_l \int\limits_{v_l} x_l \exp\left[-\frac{U_l - q'_l F_{lx} x_l}{kT}\right] dv_l}{\int\limits_{v_l} \exp\left[-\frac{U_l - q'_l F_{lx} x_l}{kT}\right] dv_l} \cdot \frac{\int \exp\left[-\frac{U_k - q'_k F_{kx} x_k}{kT}\right] dv_k}{Nq_k \int x_k \exp\left[-\frac{U_k - q'_k \cdot F_{kx} x_k}{kT}\right] dv_k}$$

или

$$\frac{\partial\left\{\frac{kT}{\nu_l}\ln\left[\int\limits_{v_l}\exp\left(-\frac{U_l-q'_l F_{lx}x_l}{kT}\right)dv_l\right]\right\}}{\partial F_{lx}} \equiv$$

$$\equiv -\frac{\varkappa_l}{\varkappa_k}\cdot\frac{\partial\left\{\frac{kT}{\nu_l}\ln\left[\int\limits_{v_k}\exp\left(-\frac{U_k-q'_k F_k x_k}{kT}\right)dv_k\right]\right\}}{\partial F_{kx}}.$$

Это тождество имеет место, если обе производные равны нулю или если стоящие под знаком интегралов функции совпадают с точностью до постоянного множителя. Первое возможно только в том случае, если $F_{lx} = F_{kx} \equiv 0$, что противоречит исходным предположениям. Второе выполняется для сегнетоактивных решеток, если

$$U_l(x, y, z) = U_k(x, y, z) \quad \text{и} \quad F_{lx}q'_x = F_{kx}q'_k,$$

что также исключается.

Таким образом, система, состоящая из нескольких активных подрешеток, имеет одну точку перехода, при которой исчезают спонтанные смещения этих подрешеток относительно симметричных положений.

Представляется целесообразным рассмотреть другой вопрос. При наличии нескольких сегнетоактивных подрешеток может быть сделано предположение о возможности существования антисегнетоэлектричества, иначе говоря, существования таких решений уравнений (9), при которых в некоторой области температур спонтанные смещения различных ионов взаимно компенсируются, т. е.

$$P_{0x} \equiv 0, \quad \text{а} \quad P^0_{g1x}, \ldots, P^0_{gkx}, \ldots, P^0_{gmx} \neq 0.$$

Покажем, что это также невозможно.

Из (11) имеем:

$$\sum_{k=1}^{m}\rho_k\varphi^0_{kx} = \sum_{k=1}^{m}\rho_k P^0_{gkx} \equiv 0.$$

Это тождество имеет место, если выполняются соотношения вида (13) и, кроме того,

$$\sum_{k=1}^{m}\rho_k\varkappa_k = 0.$$

Дальнейший ход доказательства совершенно аналогичен предыдущему. Таким образом, антисегнетоэлектрическая конфигурация может возникнуть только в результате «встречных» смещений ионов, принадлежащих к одной и той же подрешетке. С точки зрения рассматриваемых здесь микроскопических теорий это предположение сводится к чисто формальному разделению статинтеграла, относящегося к данной подрешетке „k", на две мультипликативные группы:

$$Z_k = \left\{\frac{1}{(N/2)!}\int\limits_{v_k}\exp\left[-\frac{U_k - q'_k(\mathbf{F}'_k\mathbf{r}_k)}{kT}\right]dv\right\}^{\frac{N}{2}}\cdot\left\{\frac{1}{(N/2)!}\int\limits_{v_k}\exp\left[-\frac{U_k - q'_k(\mathbf{F}''_k\mathbf{r}_k)}{kT}\right]dv\right\}^{\frac{N}{2}},$$

причем $F'_k = -F''_k$.

Число уравнений состояния $P'_{gkx} = -\frac{1}{\nu_k}\cdot\frac{\partial A}{\partial F_k}$ должно при этом удвоиться. Однако при таком подходе * вопрос о причинах возникновения

* Заметим, что, идя таким путем, можно предположить существование самых сложных конфигураций смещения ионов, например «веерообразных», с периодом, значительно превышающим нормальный период решетки.

антисегнетоэлектричества не получает более глубокого (атомистического) толкования по сравнению с применением термодинамической теории Кителя [15].

Сделанные здесь выводы, по-видимому, остаются справедливыми даже в случае самой жесткой корреляции между мгновенными положениями различных ионов, так как условия, в которых движутся ионы, принадлежащие разным подрешеткам, даже в этом случае существенно различны.

Вернемся к уравнениям (9). Найти решение этих систем уравнений в общем виде при произвольных $U_k(x, y, z)$ не представляется возможным. Целесообразно поэтому искать приближенные методы решения этих уравнений для каждого конкретного вида $U_k(x, y, z)$, т. е. для каждой предлагаемой модельной теории отдельно.

Для всех способов задания $U_k(x, y, z)$ при определении точки Кюри необходимо пользоваться условием обращения функционального определителя в нуль.

В качестве иллюстрации рассмотрим это правило применительно к существующим модельным теориям, в которых предполагается наличие одной сегнетоактивной решетки. Уравнения состояния записываются в следующем виде:

$$\frac{P_{0x}}{\rho} - \varphi_x^0(T, P_{0x}, P_{0y}, P_{0z}) = 0,$$

$$\frac{P_{0y}}{\rho} - \varphi_y^0(T, P_{0x}, P_{0y}, P_{0z}) = 0,$$

$$\frac{P_{0z}}{\rho} - \varphi_z^0(T, P_{0x}, P_{0y}, P_{0z}) = 0.$$

Здесь, поскольку $F_{0x} = \beta P_{gx}^0$ и $P_{0x} = \rho P_{gx}^0$, легко удается выразить уравнения через составляющие полной спонтанной поляризации. Эти уравнения по смыслу должны совпадать с уравнениями состояния, получающимися в результате дифференцирования свободной энергии $A_T(T, P_{0x}, P_{0y}, P_{0z})$, составленной согласно термодинамической теории сегнетоэлектричества [16, 17]. Поэтому можно записать:

$$\tau\left[\frac{P_{0x}}{\rho} - \varphi_x^0(T, P_{0x}, P_{0y}, P_{0z})\right] = \frac{\partial A_T(T, P_{0x}, P_{0y}, P_{0z})}{\partial P_{0x}},$$

где τ — безразмерный множитель.

Далее имеем

$$\tau^3 \begin{vmatrix} \frac{1}{\rho} - \frac{\partial \varphi_x^0}{\partial P_{0x}} & -\frac{\partial \varphi_x^0}{\partial P_{0y}} & -\frac{\partial \varphi_x}{\partial P_{0z}} \\ -\frac{\partial \varphi_y^0}{\partial P_{0x}} & \frac{1}{\rho} - \frac{\partial \varphi_y}{\partial P_{0y}} & -\frac{\partial \varphi_y}{\partial P_{0z}} \\ -\frac{\partial \varphi_z^0}{\partial P_{0x}} & -\frac{\partial \varphi_z}{\partial P_{0y}} & \frac{1}{\rho} - \frac{\partial \varphi_z^0}{\partial P_{0z}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 A_T}{\partial P_{0x}^2} & \frac{\partial^2 A_T}{\partial P_{0y} \partial P_{0x}} & \frac{\partial^2 A_T}{\partial P_{0z} \partial P_{0x}} \\ \frac{\partial^2 A_T}{\partial P_{0x} \partial P_{0y}} & \frac{\partial^2 A_T}{\partial P_{0y}^2} & \frac{\partial^2 A_T}{\partial P_{0z} \partial P_{0y}} \\ \frac{\partial^2 A_T}{\partial P_{0x} \partial P_{0z}} & \frac{\partial^2 A_T}{\partial P_{0y} \partial P_{0z}} & \frac{\partial^2 A_T}{\partial P_{0z}^2} \end{vmatrix}. \quad (14)$$

Отсюда следует, что обращение функционального определителя в нуль имеет место при равенстве нулю правой части (14), что, согласно термодинамической теории сегнетоэлектричества, свидетельствует о потере устойчивости, т. е. об отсутствии абсолютного минимума свободной энергии.

В области тетрагональной симметрии и выше точки Кюри определитель имеет только диагональные члены:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{\rho} - \frac{\partial \varphi_x^0}{\partial P_{0x}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\rho} - \frac{\partial \varphi_y^0}{\partial P_{0y}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\rho} - \frac{\partial \varphi_z^0}{\partial P_{0z}} \end{vmatrix}.$$

Поэтому одним из условий обращения определителя в нуль будет:

$$\frac{1}{\rho} - \frac{\partial \varphi_x^0}{\partial P_{0x}} = 0.$$

Используя (7), получим:

$$k\theta = \beta N q' q \overline{(x - \bar{x})^2}$$

или, так как в точке Кюри $x = 0$, то

$$k\theta = \beta N q' q \bar{x}^2.$$

Поскольку $\beta N q x$ — эффективное поле при смещении всех ионов на величину x, полученное соотношение устанавливает связь между средней кинетической энергией колеблющегося иона в точке Кюри и его средней потенциальной энергией, при наличии полной корреляции между смещениями всех ионов. Вычисление коэффициентов разложения свободной энергии через флуктуации средних смещений ионов позволит сделать дальнейшие выводы о связи сегнетоэлектрических эффектов с флуктуациями.

Рассмотренная здесь схема расчета может быть применена при исследовании различных модельных теорий. Учитывая, однако, недостатки модели, предложенной Мэзоном и Маттиасом, наиболее целесообразным явилось бы получение температурных характеристик спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости и энтропии в духе теории ангармонических осцилляторов Девоншира—Слейтера. Проведение этих вычислений при учете ангармоничности колебаний всех ионов позволит ввести ряд уточнений в эту теорию.

Замечания к электронной теории сегнетоэлектричества

Автор сравнительно недавно опубликованной [5] электронной теории сегнетоэлектричества ставит под сомнение основные положения теорий ионных смещений *.

Аргументы, которые привлекаются Джейнсом для доказательства несостоятельности ионных теорий и преимуществ электронной теории, кажутся нам недостаточно убедительными.

1. Джейнс обращает внимание на существенные различия между свойствами $BaTiO_3$ и вообще сегнетоэлектриков и свойствами пироэлектриков, например турмалина. Поскольку «ионное» происхождение пироэлектрических свойств турмалина не вызывает сомнения, Джейнс делает вывод о необходимости использования для объяснения свойств $BaTiO_3$ другого, качественно отличного, механизма.

Признавая, что пироэлектрические свойства турмалина обусловливают смещения ионов, следует одновременно объяснить невозможность

* Основные положения Джейнса см. [8].

применения одной из модельных теорий, например теории Слейтера, для описания этих свойств. Возможным объяснением здесь может быть предположение о жестком закреплении ионов турмалина в их смещенных положениях. Эти ионы совершают, по-видимому, малые колебания со слабо выраженной ангармоничностью. Иначе говоря, ионы движутся в узкой потенциальной яме с крутыми стенками, в то время как ионы сегнетоэлектриков совершают колебания большой амплитуды с сильно выраженной ангармоничностью. В рамках этих, по существу одних и тех же, представлений можно объяснить разницу между свойствами пироэлектриков и сегнетоэлектриков.

2. Первоначально электронная теория основывалась на ряде рентгенографических исследований, в результате которых вообще не было обнаружено смещений всех ионов $BaTiO_3$. В настоящее время, как отмечает сам автор электронной теории, данные об отсутствии таких смещений не подтверждаются. Напротив, наличие смещений всех ионов $BaTiO_3$ не оставляет сомнений. Джейнс считает, что этот факт сам по себе не опровергает электронной теории, поскольку эти смещения с точки зрения электронной теории являются следствием действия поля, обусловленного первоначально электронными процессами.

Признавая существование смещений ионов, нельзя не рассматривать эти ионы в их статистическом взаимодействии, что должно внести существенные коррективы в условия возникновения спонтанной поляризации и температурные характеристики, полученные на основании электронной теории.

Вопрос о том, что происходит раньше — деформации электронных оболочек или смещение ионов, относится, скорее, к области кинетики возникновения спонтанной поляризации.

3. Согласно Маттиасу [18] и Смоленскому [19], сегнетоэлектричество возникает в тех кристаллах, которые содержат положительные ионы с замкнутыми электронными оболочками атомов благородного газа, окруженные кислородными октаэдрами. Джейнс считает, что это является одним из доказательств в пользу электронной теории. Между тем, это свидетельствует также о том, что образование ковалентных связей благоприятствует взаимным сближениям положительных ионов и ионов кислорода, образующих октаэдр.

4. Джейнс указывает на большое значение коэффициента преломления n у сегнетоэлектриков, свидетельствующее о большой величине электронных поляризуемостей, что обусловлено обменом электронами между ионами кислорода и титана. Кроме того, наличие максимума у коэффициента преломления вблизи точки Кюри свидетельствует о наличии переустройства электронной структуры кристалла. Эти факты, однако, не являются доказательством несостоятельности ионных теорий. Несомненно, известное переустройство электронных оболочек в точке Кюри (даже с точки зрения ионных теорий) должно иметь место. Следует, однако, отметить, что максимум коэффициента преломления весьма незначителен и составляет лишь 3% от его нормального значения. Само по себе наличие частотного релаксационного эффекта, при котором ε уменьшается примерно в сотни раз, свидетельствует о той огромной роли, которую играют смещения ионов.

Таким образом, утверждение Джейнса о несостоятельности теорий ионных смещений является недостаточно обоснованным. Вместе с тем работа Джейнса, являющаяся первой попыткой рассмотрения кислородного октаэдра в качестве единого квантовомеханического ансамбля, представляет значительный интерес, поскольку вопрос о квантовых состояниях октаэдра является весьма важным для уяснения природы связей между различными ионами.

Доказанная Джейнсом принципиальная возможность существования спонтанной поляризации в результате чисто электронных эффектов яв-

яется важным результатом. Развитие этих представлений с учетом смещений ионов и связанных с ними температурных эффектов является одной из важнейших задач теории сегнетоэлектричества.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность Г. А. Смоленскому за внимание к работе.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Mason W. P., Matthias B. T., Phys. Rev., 74, 1662 (1948).
2. Slater J. S., Phys. Rev., 78, 748 (1950).
3. Devonshire A. F., Phil. Mag., 40, 1040 (1949).
4. Hagedorn A., ZS. f. Phys., 133, 394 (1952)
5. Jaynes E. Ferroelectricity.— Princeton University Press, 1953.
6. Козловский В. Х., ЖТФ, 21, 1388 (1951).
7. Смоленский Г. А., Пасынков Р. Е., ЖЭТФ, 25, 1 (1953).
8. Смоленский Г. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 21, 233 (1957).
9. Shirane J., Jona F., Pepinsky R., Proc. JRE, 12, 1738 (1955).
10. Клячкин В. И., Изв. АН СССР, настоящий номер журнала, стр. 359.
11. Козловский В. Х., ЖТФ, 26, 5 (1956).
12. Смоленский Г. А., Козловский В. Х., ЖТФ, 23, 3 (1956).
13. Сыркин Л. Н., Кристаллография, 1, 3 (1956).
14. Смирнов В. И., Курс математики, т. III, стр. 63—76.— ГИТТЛ, М.—Л., 1953.
15. Kittel C., Phys. Rev., 82, 723 (1951).
16. Гинзбург В. Л., УФН, 38, 4 (1949).
17. Широбоков М. Л., Холоденко Л. И., ЖЭТФ, 21, 1239 (1951).
18. Mattias B. T., Phys. Rev., 35, 1771 (1949).
19. Смоленский Г. А., Кожевникова Н. В., ДАН СССР, 76, 519 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. Х. КОЗЛОВСКИЙ

ДИНАМИКА ИОНОВ И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

В молекулярных теориях сегнетоэлектричества необходимо рассматривать движение сегнетоактивных вибраторов в ангармоническом силовом поле того или иного вида. Подобные расчеты делались рядом авторов статистическими методами (кроме [1]), путем вычисления соответствующих фазовых интегралов, свободной энергии и поляризации [1—4]. Это сложно, и результаты получались в предположении, что ангармонические силы можно рассматривать как возмущение, что в случае сегнетоэлектричества является существенным ограничением.

Нами были применены динамические принципы, позволяющие корректно учесть ангармонические силы. Исходя из принципа Гамильтона, распространенного на бесконечный временной интервал $\delta\overline{L} = 0$, представим смещения сегнетоактивных ионов в виде

$$\xi = s + u\theta(t),$$

где $\theta(t)$ — функция, близкая к синусоидальной, удовлетворяющая условиям $\overline{\theta} = 0$, $\overline{\theta^2} = 1$, так что s и u имеют смысл среднего смещения и среднего квадратичного отклонения (дисперсии); они определяются из условия экстремума. Температура вводится в уравнения при помощи условия:

$$m\overline{\dot{\xi}^2} = mu^2\overline{\dot{\theta}^2} = kT.$$

Таким путем был рассмотрен сегнетоэлектрик с одной подвижной жесткой решеткой, потенциальная энергия которого в зависимости от смещения решетки имеет вид:

$$U = \frac{c'}{2}\xi^2 + \frac{b}{4}\xi^4. \qquad (1)$$

Зависимость смещения и дисперсии от температуры, согласно анализу, имеет вид, изображенный на рис. 1. Температура фазового перехода связана с высотой потенциального барьера соотношением $kT' \approx 0{,}60\ U_m$. Величина kT' есть, грубо говоря, полная энергия вибратора в точке перехода. Отсюда можно заключить, что ниже температуры перехода ион релаксирует из одной ямы в другую, а выше температуры перехода — вибрирует над барьером. Далее был рассмотрен сегнетоэлектрик с двумя подвижными жесткими решетками. Здесь мы имеем такое выражение для потенциальной энергии:

$$U = \frac{1}{2}c_1'\xi_1^2 + \frac{1}{2}c_2'\xi_2^2 + c_{12}'\xi_1\xi_2 + \frac{1}{4}b_1\xi_1^4 + \frac{1}{4}b_2\xi_2^4. \qquad (2)$$

Сегнетоактивной решетке отвечает отрицательный коэффициент c_k'. Если обе решетки не сегнетоактивны, то при малых взаимодействиях ($c_{12}'^2 < c_1'c_2'$) кристалл не является сегнетоэлектриком. В противном случае

имеется сегнетоэлектрический фазовый переход II рода. В случае одной сегнетоактивной решетки имеем один фазовый переход I рода, если взаимодействие мало, и II рода, если взаимодействие велико, но неравенство, определяющее величину взаимодействия, здесь отлично от предыдущего. В случае двух сегнетоактивных решеток имеем два фазовых перехода I рода при малом взаимодействии ($c'^2_{12} < c'_1 c'_2$) и один переход II рода — при большом. Далее уточнена модельная теория вибратора, потенциальная энергия которого представляется в виде:

$$U = \frac{c}{2}\xi^2 + \frac{b}{4}\xi^4 - \frac{1}{2}e^* A s s \xi. \qquad (3)$$

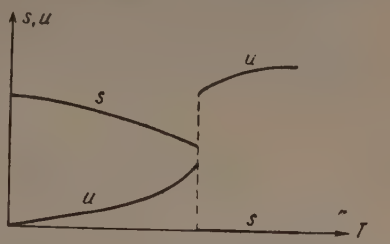


Рис. 1. Зависимость смещения и дисперсии от температуры для сегнетоэлектрика с подвижной жесткой решеткой

В зависимости от знака коэффициента c яма может иметь один или два минимума. Энергия вибратора представляется в виде наложения членов, соответствующих энергии при отсутствии поляризации и энергии в эффективном поле. Исследование показывает, что в модели с двумя минимумами имеется фазовый переход I рода, в модели с одним минимумом в большинстве случаев — фазовый переход II рода. Далее производится обобщение модельной теории на случай двухатомных сегнетоактивных молекул.

Пусть эти молекулы удалены достаточно далеко и между ними находится сетка из ионов, сегнетоэлектрически не активных. Это структура кристалла типа сегнетовой соли. В каждой ячейке сегнетовой соли два сегнетоактивных протона, которые близки друг к другу, и их колебания связаны. Корреляция в движении протонов разных ячеек отсутствует. Потенциальная энергия выражается следующим образом:

$$U = \frac{c'_1}{2}\xi_1^2 + c'_{12}\xi_1\xi_2 + \frac{c'_2}{2}\xi_2^2 - \frac{1}{2}e_1^*(A'_{11}s_1 + A'_{12}s_2)\xi_1 - \frac{1}{2}e_2^*(A'_{21}s_1 + A'_{22}s_2)\xi_2. \qquad (4)$$

Она слагается из энергии в отсутствие поляризации и энергии в эффективном поле, обусловленном поляризацией. Здесь возможно довольно много разных случаев. Возможны случаи колебаний, когда яма имеет один минимум и два минимума при разных соотношениях между упругими силами и силами эффективного поля. В результате могут быть один переход I или II рода, два фазовых перехода II рода или два фазовых перехода I рода.

Затем рассматривается весьма общий случай нежесткой сегнетоактивной решетки, потенциальная энергия которой представляется в виде степенного разложения по смещениям всех ее ионов:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{ll'} c^{ll'}\xi^l\xi^{l'} + \frac{1}{4}\sum_{ll'\bar{l}\bar{l}'} b^{ll'\bar{l}\bar{l}'}\xi^l\xi^{l'}\xi^{\bar{l}}\xi^{\bar{l}'}. \qquad (5)$$

Здесь квадратичная форма — отрицательная, а форма четвертой степени — положительная.

Свойства сегнетоэлектрика существенно зависят от того, насколько быстро убывает с температурой коэффициент корреляции:

$$\rho^{|l-l'|} = \overline{\theta_l\theta_{l'}}.$$

В случае достаточно медленного убывания имеем жесткую корреляцию. При этом дисперсия изменяется в зависимости от температуры следующим образом (рис. 2, *а*): при возрастании температуры она возрастает, следуя по кривой полярного состояния; при некоторой температуре происходит

скачкообразный переход (пунктир) на кривую неполярного состояния. При охлаждении происходит скачкообразный переход с кривой неполярного на кривую полярного состояния, но скачок происходит при более низкой температуре, отвечающей пересечению обеих кривых. Таким образом, фазовый переход I рода сопровождается температурным гистерезисом. В случае мягкой корреляции, когда коэффициент корреляции изменяется с температурой значительно, фазовый переход является непрерывным (рис. 2, *б*).

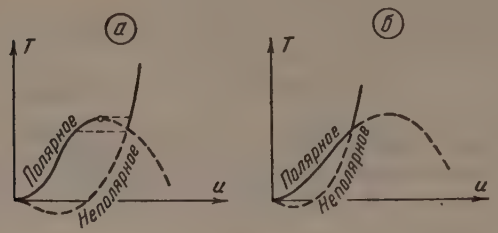


Рис. 2

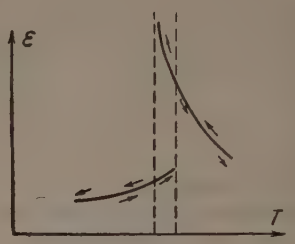


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость дисперсии от температуры: *а* — для жесткокоррелированного, *б* — для мягкокоррелированного сегнетоэлектрика. Пунктиром нанесены части кривых, соответствующие неустойчивым состояниям

Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости жесткокоррелированного сегнетоэлектрика от температуры

Рассмотрение зависимости ε от температуры в слабом электрическом поле показывает, что в случае жесткой корреляции она имеет вид, изображенный на рис. 3: с охлаждением ε меняется по гиперболе, затем имеет место разрыв непрерывности и такой же разрыв происходит при нагревании. В случае мягкой корреляции ε по обе стороны от точки Кюри изменяется по гиперболе, причем соблюдается закон двойки Гинзбурга [1].

Далее мы рассмотрели поведение жесткокоррелированного сегнетоэлектрика в сильном электрическом поле. На рис. 4 изображено изменение формы петли гистерезиса у такого сегнетоэлектрика с нагреванием. При температуре, лежащей значительно ниже температуры фазового

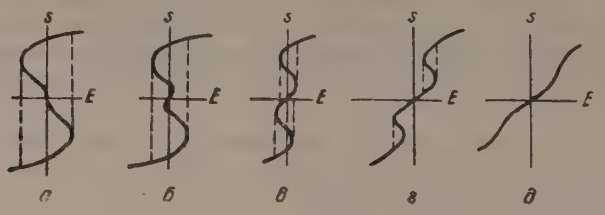


Рис. 4. Изменение петель гистерезиса жесткокоррелированного сегнетоэлектрика в сильном электрическом поле с температурой: *а* — при t значительно ниже t фазового перехода, *б*, *в* — при t незначительно ниже t фазового перехода, *г* и *д* — при t выше t фазового перехода. Состояния, где $\frac{ds}{dE} < 0$, неустойчивы

перехода, петля имеет обычный вид (рис. 4, *а*). При нагревании на петле появляется перетяжка и выше температуры фазового перехода она делится на две петли, постепенно исчезающие. Рисунки 4, *б*—*д* иллюстрируют это явление. В случае мягкой корреляции петля имеет обычную форму.

Изложенная теория есть по существу феноменологическая. Теперь мы делаем попытку определения силовых коэффициетов, исходя из рассмотрения взаимодействия ионов. В первую очередь рассматривается электро-

статическая энергия поляризованного кристалла. В работе используется борновская индикация ионов — номер ячейки обозначается через l, ионы базиса и образуемые ими трансляционные подрешетки обозначаются индексом k. Окружая ион k, l сферой Лоренца, будем иметь для эффективных значений напряженности и потенциала поля выражения [5]:

$$\mathbf{E}_{k'} = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P} + \sum_k S_l \left[3\,\frac{\mathbf{r}^l_{k'k}\,(\mathbf{p}_k\,\mathbf{r}^l_{k'k})}{(r^l_{k'k})^5} - \frac{\mathbf{p}_k}{(r^l_{k'k})^3} - q_k\,\frac{\mathbf{r}^l_{k'k}}{(r^l_{k'k})^3} \right] \tag{6}$$

и

$$\varphi^{l'}_{k'} = -\left(\mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}\right)\mathbf{R}^{l'}_{k'} + \sum_k S_l \frac{q_k}{\mathbf{r}^l_{k'k}} - \sum_k S_l \frac{\mathbf{p}_k\,\mathbf{r}^i_{k'k}}{(\mathbf{r}^l_{k'k})^3}\,. \tag{7}$$

Энергия иона (k', l') в эффективном поле дается выражением $q_{k'}\,\varphi^{l'}_{k'} - \mathbf{p}_{k'}\,\mathbf{E}_{k'}$, а энергия кристалла получается суммированием по k' и l' и делением суммы на 2, если внешнее поле отсутствует. Энергию во внешнем поле делить на 2 не надо, поэтому правильным выражением для энергии кристалла при наличии внешнего поля будет следующее, если учесть, что внешнее поле уже содержится в $\mathbf{E}_{k'}$:

$$U_e = \frac{1}{2}\sum_{k'} S_{l'} (q_{k'}\,\varphi^{l'}_{k'} - \mathbf{p}_{k'}\,\mathbf{E}_{k'}) - \frac{1}{2}\sum_{k'} S_{l'} (q_{k'}\,\mathbf{R}^{l'}_{k'} + \mathbf{p}_{k'})\,\mathbf{E}_0. \tag{8}$$

Обозначая через U_{1e} энергию, отнесенную к одной ячейке, и используя (6), (7), получим:

$$\begin{aligned} U_{1e} = &-\frac{1}{2}\left(\mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P} + \mathbf{E}_0\right)\sum_{k'} (q_{k'}\,\mathbf{R}^{l'}_{k'} + \mathbf{p}_{k'}) + \frac{1}{2}\sum_{k'k} S_l \frac{q_{k'}\,q_k}{r^l_{k'k}} - \\ &- \frac{1}{2}\sum_{k'k} S_l\, q_{k'}\,\frac{\mathbf{r}_k\,\mathbf{r}^l_{k'k}}{(r^l_{k'k})^3} + \frac{1}{2}\sum_{k'\kappa} S_l\, q_k\,\frac{\mathbf{p}_{k'}\,\mathbf{r}^l_{k'k}}{(r^l_{k'k})^3} - \\ &- \frac{1}{2}\sum_{k'k} S_l \left[3\,\frac{(\mathbf{p}_{k'}\,\mathbf{r}^l_{k'k})\,(\mathbf{p}_\kappa\,\mathbf{r}^l_{\kappa'k})}{(r^l_{k'k})^5} - \frac{\mathbf{p}_{k'}\,\mathbf{p}_k}{(r^l_{k'k})^3} \right]. \end{aligned} \tag{9}$$

Величина $\sum_{k'} (q_{k'}\,\mathbf{R}^{l'}_{k'} + \mathbf{p}_{k'})$ есть дипольный момент элементарной ячейки, который равен $\mathbf{P}/N$, где N — концентрация ячеек.

Вводя структурные коэффициенты, представляем суммы в виде:

$$S_l \frac{\mathbf{p}_{k'}\,\mathbf{r}^l_{k'k}}{(r^l_{k'k})^3} = \sum_x p_{k'x}\,\Omega^{k'}_{kx}; \qquad S_l \left[3\,\frac{(\mathbf{p}_{k'}\,\mathbf{r}^l_{k'k})\,(\mathbf{p}_k\,\mathbf{r}^l_{l'k})}{(r^l_{k'k})^5} - \frac{\mathbf{p}_{k'}\,\mathbf{p}_k}{(r^l_{k'k})^3} \right] = \sum_{xy} p_{k'x}\,p_{ky}\,Q^{k'}_{kxy}. \tag{10}$$

После некоторых преобразований представляем (9) в виде:

$$\begin{aligned} U_{1e} = &-\frac{1}{2N}(\mathbf{E}_0 + \mathbf{E})\,\mathbf{P} - \frac{2\pi}{3N} P^2 + \frac{1}{2}\sum_{k'k}{}' q_{k'}\,q_k\,S_l \frac{1}{r^l_{k'k}} + \\ &+ \sum_{k'\kappa} q_k \sum_x p_{k'x}\,\Omega^{k'}_{kx} - \frac{1}{2}\sum_{k'\kappa}{}' \sum_{xy} p_{k'x}\,p_{ky}\,Q^{k'}_{kxy}. \end{aligned} \tag{11}$$

К (11) мы добавляем еще упругую энергию диполей $\frac{1}{2}\sum_k \frac{p_k^2}{\alpha_k}$ и сум-

му также будем называть электростатической энергией, так как она целиком выражается через величины, характеризующие электростатические поля.

Используя разложения в ряды Тейлора по относительным смещениям

$$\sum_l \frac{1}{r^l_{k'k}} = \sum_l \frac{1}{\overset{0}{r}{}^l_{k'k}} + \sum_x \overset{0}{\Omega}{}^{k'}_{kx}\, s_{k'kx} + \frac{1}{2}\sum_{xy} \overset{0}{Q}{}^{k'}_{kxy}\, s_{k'kx}\, s_{k'ky} + \dots \qquad (12)$$

и

$$\Omega^{k'}_{kx} = \overset{0}{\Omega}{}^{k'}_{kx} + \sum_y \overset{0}{Q}{}^{k'}_{kxy}\, s_{k'ky} + \dots, \qquad (13)$$

представляем энергию в виде:

$$U_{1e} + U_{1d} = -\frac{1}{2}(\mathbf{E}+\mathbf{E}_0)\frac{\mathbf{P}}{N} - \frac{2\pi}{3}\cdot\frac{\mathbf{P}^2}{N} + \frac{1}{4}\sum_{k'k} q_{k'}\, q_k \sum_{xy} \overset{0}{Q}{}^{k'}_{kxy}\, s_{k'kx}\, s_{k'ky} +$$

$$+ \sum_{k'k} q_k \sum_{xy} \overset{0}{Q}{}^{k'}_{kxy}\, p_{k'x}\, s_{k'ky} - \frac{1}{2}\sum_{k'k}\sum_{xy} \overset{0}{Q}{}^{k'}_{kxy}\, p_{k'x}\, p_{ky} + \frac{1}{2}\sum_k \frac{p_k^2}{\alpha_k}. \qquad (14)$$

Здесь учтена симметрия решетки, благодаря которой выпадают линейные члены. Связь полей $\mathbf{E}$ и $\mathbf{E}_0$ определяется конфигурацией образца и в некоторых простых случаях может быть представлена зависимостью $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - k_f \mathbf{P}$, где k_f — коэффициент формы. Можно показать, что благодаря симметрии решетки перовскита выполняются соотношения:

$$Q^{k'}_{kxy} = Q^{k'}_{kx}\,\delta_{xy}. \qquad (15)$$

Если смещается только решетка j вдоль оси x, то из (14) и (15) получим, полагая $Q^j_{kx} = Q^j_k$, $p_{kx} = p_k$ и считая $E = 0$:

$$\overset{j}{U}_{1e} + \overset{j}{U}_{1d} = -\frac{1}{2}\left(k_f + \frac{4\pi}{3}\right)\frac{P^2}{N} + \frac{1}{2}\, q_j\, s_j^2 \sum_{k\neq j} q_k \overset{0}{Q}{}^j_k + p_j\, s_j \sum_{k\neq j} q_k \overset{0}{Q}{}^j_k -$$

$$- q_j\, s_j \sum_{k\neq j} p_k \overset{0}{Q}{}^j_k - \frac{1}{2}\sum_{k'k} \overset{0}{Q}{}^{k'}_k\, p_{k'}\, p_k + \frac{1}{2}\sum_k \frac{p_k^2}{\alpha_k}. \qquad (16)$$

В состоянии равновесия, которое здесь рассматривается, между поляризацией, моментами $\mathbf{p}_k$ (или эффективными полями $\mathbf{E}_k$) и смещениями ионов существуют зависимости, которые, если заданы смещения, удобно представить в виде [5]:

$$\left.\begin{aligned} E_k &= \gamma_k E + \sum_j A_{kj}\, s_j \\ \text{и}\qquad P &= \gamma_p E + \sum_j A_{pj}\, s_j. \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

Учитывая смещение только одной решетки и отсутствие поля $\mathbf{E}$, из (17) и (16) получим

$$U_{1e} + U_{1d} = -\frac{1}{2} c_{ej}\, s_j^2,$$

где

$$c_{ej} = \left(k_f + \frac{4\pi}{3}\right)\frac{A_{pj}^2}{N} - q_j \sum_{k\neq j} q_k \overset{0}{Q}{}^j_k - 2\alpha_j A_{jj} \sum_k q_k \overset{0}{Q}{}^j_k + 2q_j \sum_k \alpha_k A_{kj} \overset{0}{Q}{}^j_k +$$

$$+ \sum_{k'k} \alpha_{k'}\alpha_k \overset{0}{Q}{}^{k'}_k A_{k'j} A_{kj} - \sum \alpha_k A_{kj}. \qquad (18)$$

Коэффициент c_{ej} может быть назван электростатическим коэффициентом астатичности подрешетки.

Так как между ионами действуют и неэлектростатические силы, то потенциальная энергия спонтанной поляризации, рассчитанная на ячейку, при смещении одной решетки представляется в виде

$$U_1 = \frac{1}{2}(c - c_e)\, s^2 + \frac{1}{4} b s^4. \qquad (19)$$

Коэффициент c обусловлен неэлектростатическими силами, в коэффициенте b они преобладают. Их вычисление не может быть произведено в настоящее время с требуемой точностью, так как законы взаимодействия ионов в частично гомеополярных кристаллах, какими являются сегнетоэлектрики, недостаточно известны. Можно полагать, что c — того же порядка, что и c_e, а b вычисляется по измеренному значению теплоты перехода, которая при разрывном переходе равна изменению потенциальной энергии

$$Q_1 = \frac{\gamma^2}{2}\left(1 - \frac{\gamma^2}{2}\right)\frac{(c_e - c)^2}{b}. \qquad (20)$$

Здесь $\gamma = \frac{s_T}{s} = \frac{P_T}{P}$, где s_T и P_T относятся к температуре, лежащей в непосредственной близости от температуры фазового перехода. Для проверки значений силовых коэффициентов может служить формула для величины спонтанного смещения, получаемая из (19):

$$s = \sqrt{\frac{c_e - c}{b}}. \qquad (21)$$

Расчет с использованием численных данных, найденных автором ранее [5], дает для ионов титана в $BaTiO_3$ значение c_e, равное $6 \cdot 10^5$ CGS; теплота перехода Q_1 составляет $3 \cdot 10^{-15}$ эрг на молекулу [6], величина $\gamma = 0{,}5$ [7]. Принимая, что $c_e - c$ порядка 10^5, найдем $b = 3 \cdot 10^{23}$. Из (21) получим $s = 0{,}05$ Å. Измеренные значения смещений ионов имеют такой же порядок величины.

Представляется интересным проанализировать имеющиеся экспериментальные данные о ионных смещениях в $BaTiO_3$, которые приводятся в таблице [8]. Здесь кислороды, расположенные в плоскостях, перпенди-

Значения ионных смещений (в Å) в кристалле $BaTiO_3$, по данным различных авторов [8]

Ионы	Кенциг	Эванс, I	Эванс, II	Нейтронные данные
O_1	—0,13	—0,1	—0,02	—0,04
Ti	—0,06	0,05	0,14	0,12
Ba	0	0	0,08	0,06

кулярных к полярной оси, принимаются за опорную сетку. Надо учесть, что нейтронографические данные представляют смещения ядер ионов, а рентгенографические — смещения центров электронных оболочек. Чтобы от последних перейти к первым, надо внести поправку:

$$\delta = \frac{\alpha E_{ef}}{Ze}. \qquad (22)$$

Расчет показывает, что эта поправка существенна только для кислорода. Если исходить из данных Кенцига, то смещению ядра кислорода следует приписать величину $s_O = 0{,}01$ Å. Определяя эффективное поле по формулам, выведенным ранее [5], найдем $E_O = 1{,}7 \cdot 10^6$ и по (22) $\delta = 0{,}11$ Å.

Таким образом, бо́льшая часть наблюденной Кенцигом величины смещения обусловлена поляризацией ионов кислорода. С учетом этой поправки найдем спонтанную поляризацию $BaTiO_3$, используя формулу работы [5]. Получаем $P = 26 \cdot 10^{-6}$ С см$^{-2}$, что совпадает с измеренным значением [7].

Нейтронные данные приводят к величине спонтанной поляризации $70 \cdot 10^{-6}$ С см$^{-2}$. Очевидно, что уточнение определения величины спонтанной поляризации поможет представить картину ионных смещений в титанате бария.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Гинзбург В., УФН, **38**, 490 (1949).
2. Boguslawsky S., Phys. ZS., **15**, 283 (1914).
3. Devonshire A., Phil. Mag., **40**, 1040 (1949).
4. Slater J., Phys. Rev., **78**, 748 (1950).
5. Козловский В., ЖТФ, **21**, 1388 (1951).
6. Merz W., Helv. Phys. Acta, **21**, 210 (1948).
7. Cross L., Phil. Mag., **44**, 1161 (1953).
8. Shirane G., Pepinsky R., Fraser B., Acta Crystallogr., **9**, 131 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. И. КЛЯЧКИН

К ТЕОРИИ ОРИЕНТАЦИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Задачей настоящей работы является установление общих уравнений статистической механики системы молекул, обладающих вращательными степенями свободы, путем использования аппарата частичных функций распределения в форме, предложенной Боголюбовым [1].

Поскольку метод Боголюбова исходит из самых общих положений статистики Гиббса, постольку создается возможность непосредственного выяснения физического содержания приближений, являющихся исходными в некоторых теоретических работах [2, 3], посвященных изучению перехода из ориентационно упорядоченного в ориентационно неупорядоченное состояние внутри кристаллической фазы.

Как известно, метод Боголюбова до настоящего времени использовался при решении некоторых задач, связанных с исследованием жидкого состояния.

То обстоятельство, что нами будет исследоваться кристаллическое состояние, известным образом отразится на конечных соотношениях; вместе с тем метод подхода к вопросу с чисто формальной стороны не претерпевает существенных изменений сравнительно с работой [1]. Естественно, что при этом исходное выражение для вероятности конфигурационного состояния системы приобретает несколько иное физическое содержание.

Обычная динамическая теория [4], приводящая к ориентационным волнам, вряд ли может являться адекватной при исследовании фазовых переходов, связанных с разрушением дальнего порядка в ориентациях. Это следует из того, что при температурах, лежащих вблизи точек фазовых переходов, уже незаконно пользоваться условием малости углов отклонения осей молекул от положений равновесия. Это условие является основным в динамической теории.

Основные соотношения

Рассмотрим кристалл, состоящий из N взаимодействующих молекул, произвольно ориентированных в пространстве. Предположим далее, что жесткая пространственная кристаллическая структура, образованная центрами тяжести молекул, может быть представлена совокупностью n взаимнопроникающих простых подрешеток. Обозначим число молекул, принадлежащих $1,\ldots,n$ подрешетке, через $N_1,\ldots,N_n$. Соответственно имеем:

$$N=\sum_{k=1}^{n} N_k. \tag{1}$$

Пространственная ориентация для молекулы, находящейся в узле i подрешетки k, будет определяться посредством задания угловой координаты $(\theta_i^k,\ \varphi_i^k)\equiv\omega_i^k$, где $i=1,\ldots,N_l;\ k=1,\ldots,n$.

Следуя методу, предложенному в [1], будем исходить из общей теории равновесных состояний, основанной на каноническом распределении

5*

Гиббса:

$$D_N = D_N(\omega_1^1, \ldots, \omega_{N_1}^1; \ldots; \omega_1^k, \ldots, \omega_{N_k}^k; \ldots; \omega_1^n, \ldots, \omega_{N_n}^n) =$$

$$= Q_N^{-1} \exp - \frac{U_N}{kT}, \tag{2}$$

где D_N представляет функцию распределения вероятности ориентаций N молекул; Q_N — обычный конфигурационный интеграл:

$$Q_N = \underbrace{\int \cdots \int}_{N} \exp - \frac{U_N}{kT} \prod_{k=1}^{n} \prod_{i=1}^{N_k} d\omega^k. \tag{2а}$$

Поскольку в дальнейшем изложении мы не будем учитывать трансляционные волны решетки, постольку координаты центров тяжести молекул, определяющие расстояние между ними, будут содержаться в U_N и соответственно в D_N только в качестве параметров, тогда как угловые координаты ω_i^k являются динамическими переменными, для которых и необходимо найти при данной температуре различные функции распределения вероятности.

Пренебрежение термическими колебаниями означает отказ от учета влияния трансляционных волн на характер ориентационного разупорядочения, что, по-видимому, является в первом приближении оправданным, поскольку температуры ориентационного плавления, а также сегнетоэлектрические точки Кюри лежат значительно ниже обычных температур плавления кристалла, т. е. разрушение порядка в ориентациях происходит в той температурной области, для которой характерен устойчивый, дальний порядок положения центров тяжести молекул.

Если, подобно [1], определить потенциальную энергию системы через парные взаимодействия, то для U_N получим выражение:

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n} \sum_{l=1}^{n} \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j=1}^{N_l} U_{ij}^{kl}(\omega_i^k, \omega_j^l) \tag{3}$$

при $U_{ii}^{kk} = 0$.

В том, специально выделяемом нами случае, когда прямое парное взаимодействие любой молекулы осуществляется только с ближайшими соседями, выражение для U_N примет вид:

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_k} \sum_{j=1}^{m_k^l} U_{ij}^{kl}(\omega_i^k, \omega_j^l) \tag{3а}$$

при $U_{ii}^{kk} = 0$.

В выражении (3а) m_k^l есть число ближайших соседей молекулы, находящейся в любом из узлов подрешетки k, принадлежащих подрешетке l.

Очевидно, что полное число ближайших соседей молекулы, принадлежащей к l-ой подрешетке, будет:

$$Z_k = \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{n} m_k^l. \tag{3б}$$

Энергия парного взаимодействия при этом зависит как от ориентаций молекул, так и от положений их центров тяжести, что аналитически

учитывается в (3) посредством изменения индексов для молекул, расположенных в различных узлах решетки, т. е.

$$U_{ij}^{kl}(\omega_i^k,\ \omega_j^l) \equiv U(R_{ij}^{kl}, \omega_i^k,\ \omega_j^l) = U_{ji}^{lk}(\omega_j^l,\ \omega_i^k), \tag{3в}$$

где R_{ij}^{kl} — расстояние между центрами тяжести молекул i, k и j, l.

Введем согласно [1] частичные функции распределения:

$$F_{s_1,\ldots,s_n}(\omega_1^1,\ldots,\omega_{s_1}^1;\ \ldots;\ \omega_1^k,\ldots,\omega_{s_k}^k;\ \ldots;\ \omega_1^n,\ldots,\omega_{s_n}^n) =$$

$$= (4\pi)^s \underbrace{\int\ldots\int}_{(N-s)} D_N \cdot \prod_{k=1}^{n} \prod_{i=s_k+1}^{N_k} d\omega_i^k. \tag{4}$$

Выражение (4) определяет вероятность ориентационной конфигурации группы s молекул, где

$$s = \sum_{k=1}^{n} s_k. \tag{4а}$$

Тогда, исходя из общего тождества

$$\nabla_{\omega_i^k} D_N + \frac{D_N}{kT}\ \nabla_{\omega_i^k} U_N = 0 \tag{5}$$

(оператор $\nabla_{\omega_i^k}$ действует на координаты любой (i, k) из молекул, не принадлежащих к избранной группе s молекул), в полной аналогии с методом работы [1] получим следующие интегро-дифференциальные уравнения для определения функций $F_{s_1,\ldots s_n}$:

$$\nabla_{\omega_i^k} F_{s_1,\ldots,s_n} + \frac{1}{kT} F_{s_1,\ldots,s_n} \cdot \nabla_{\omega_i^k} U_{s_1,\ldots,s_n} +$$

$$+ \frac{1}{4\pi kT} \sum_{l=1}^{n} \sum_{j=s_l+1}^{N_l} \int F_{s_1,\ldots,s_l+1,\ldots,s_n} \cdot \nabla_{\omega_i^k} U_{ij}^{kl}(\omega_i^k, \omega_j^l)\, d\omega_j^l = 0, \tag{6}$$

где

$$U_{s_1,\ldots,s_n} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \sum_{j=1}^{s_l} \sum_{i=1}^{s_k} U_{ij}^{kl}(\omega_i^k,\ \omega_j^l) \tag{6а}$$

при $U_{ii}^{kk} = 0$.

В выражении (6) функция $F_{s_1,\ldots,s_l+1,\ldots,s_n}$ определяет вероятность ориентационной конфигурации группы $s+1$ молекул, т. е.

$$F_{s_1,\ldots,\ s_k+1,\ldots,\ s_n} =$$

$$= F_{s_1,\ldots,\ s_l+1,\ldots,\ s_n}(\omega_1^1,\ldots,\omega_{s_1}^1,\ \ldots,\ \omega_1^l,\ldots,\omega_{s_k}^l;\ \ \omega_{s_k+1}^l,\ldots,\omega_1^n,\ \ldots,\ \omega_{s_n}^n). \tag{6б}$$

Так как различные члены суммы, входящей в интегральную часть (6), относятся к молекулам, находящимся на различных расстояниях от выбранной нами i-ой молекулы решетки k, то дальнейшее упрощение уравнения (6) невозможно.

В том специальном случае, когда прямое парное взаимодействие молекулы заметно сказывается только на ближайшем соседстве, т. е. когда U_N задается выражением (3а), совершенно аналогично получаем систему уравнений:

$$\nabla_{\omega_i^k} F_{s_1,\ldots,s_n} + \frac{1}{kT} F_{s_1,\ldots,s_n} \cdot \nabla_{\omega_i^k} U_{s_1,\ldots,s_n} +$$

$$+ \frac{1}{4\pi kT} \sum_{\substack{l=1 \\ l\neq k}}^{n} \sum_{j=p_{il}^k+1}^{m_k^l} \int F_{s_1,\ldots,\ s_k+1,\ \ldots,\ s_n} \cdot \nabla_{\omega_i^k}\ U_{ij}^{kl}(\omega_i^k,\ \omega_j^l)\, d\omega_j^l = 0. \tag{7}$$

Здесь

$$U_{s_1,\ldots,s_n} = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}\sum_{i=1}^{s_k}\sum_{\substack{l=1\\ l\neq k}}^{n}\sum_{j=1}^{p_{il}^k} U_{ij}^{kl}(\omega_i^k, \omega_j^l). \tag{7а}$$

Величина p_{il}^k указывает число молекул — соседей узла i решетки k, принадлежащих решетке l и входящих в избранную нами группу s молекул, для которой определяется плотность вероятности $F_{s_1,\ldots,s_n}$. Однако, поскольку в интегральном члене системы (7) суммирование проводится по всем молекулам, не вошедшим в избранную группу s молекул, но принадлежащим к ближайшему соседству i-го узла k-ой решетки, постольку можно считать энергию парного взаимодействия в этом случае не зависящей от индексов ij, что позволяет провести дальнейшее упрощение выражения (7).

Именно:

$$\nabla_{\omega_i^k} F_{s_1,\ldots,s_n} + \frac{1}{kT} F_{s_1,\ldots,s_n}\cdot\nabla_{\omega_i^k} U_{s_1,\ldots,s_n} +$$

$$+\frac{1}{4\pi kT}\sum_{\substack{l=1\\ l\neq k}}^{n}\sum_{j=p_{il}^k+1}^{m_k^l}\int F_{s_1,\ldots,s_k+1,\ldots,s_n}\cdot\nabla_{\omega_i^k} U^{kl}(\omega_i^k, \omega_j^l)\,d\omega_j^l = 0. \tag{8}$$

Важно отметить, что в выражениях (7) и (8) интегрирование ведется по координатам молекулы, являющейся ближайшим соседом относительно i-го узла (т. е. центра координационной группы). Система уравнений (8) принимает существенно различную форму в зависимости от того, каким способом будет нами произведен выбор s молекул, функция распределения вероятности которых подлежит отысканию.

В частности, если молекула i подрешетки k вместе со всеми своими ближайшими соседями входит в группу s молекул, то $p_{il}^k = m_k^l$, и соответственно из (8) получаем:

$$\nabla_{\omega_i^k} F_{s_1,\ldots,s_n} + \frac{1}{kT} F_{s_1,\ldots,s_n}\cdot\nabla_{\omega_i^k} U_{s_1,\ldots,s_n} = 0, \tag{8а}$$

$$U_{s_1,\ldots,s_n} = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}\sum_{i=1}^{s_k}\sum_{\substack{l=1\\ l\neq k}}^{n}\sum_{j=1}^{m_k^l} U^{lk}(\omega_i^k, \omega_j^l) \tag{8б}$$

при $U_{ii}^{kk} = 0$.

Аналогично, в том частном случае, когда все соседи молекулы i подрешетки k не входят в группу s молекул, т. е. $p_{il}^k = 0$, получаем, согласно (8):

$$\nabla_{\omega_i^k} F_{s_1,\ldots,s_n} + \frac{1}{4\pi kT}\sum_{\substack{l=1\\ l\neq k}}^{n}\sum_{j=1}^{m_k^l}\int F_{s_1,\ldots,s_n}\cdot\nabla_{\omega_i^k} U^{kl}(\omega_i^k, \omega_j^l)\,d\omega_j^l = 0. \tag{8в}$$

В системе уравнений (8в) наиболее отчетливо проявляется «кооперативный эффект», т. е. существование корреляции в дальнем порядке, являющейся, однако, следствием наличия сил, радиус действия которых не превосходит размеров координационной группы.

Таким образом выражения (6) и (8) позволяют принципиально провести вычисление плотности вероятности ориентационной конфигурации группы s молекул, связанных силами дальнодействия или короткодействия соответственно.

Исследование унарной функции распределения

Нахождение функции распределения вероятности ориентации для одной молекулы в кристалле является исходным пунктом теоретических работ [2, 3], посвященных выяснению физических условий существования устойчивой упорядоченной конфигурации.

Покажем, что результаты цитированных работ содержатся в решениях системы уравнений (6) и (8); последние для группы, состоящей из одной молекулы ($s = 1$), принимают форму

$$\nabla_{\omega_i^k} F_k(\omega_i^k) + \frac{1}{4\pi kT} \sum_{l=1}^{n} \sum_{j=1}^{N_l} \int F_{kl}(\omega_i^k, \omega_j^l) \cdot \nabla_{\omega_i^k} U_{ij}^{kl}(\omega_i^k, \omega_j^l)\, d\omega_j^l = 0 \qquad (9)$$

в случае сил дальнодействия и соответственно

$$\nabla_{\omega_i^k} F_k(\omega_i^k) + \frac{1}{4\pi kT} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{n} m_k^l \int F_{kl}(\omega_i^k, \omega_j^l) \cdot \nabla_{\omega_i^k} U^{kl}(\omega_i^k, \omega_j^l)\, d\omega_j^l = 0 \qquad (9a)$$

для случая короткодействующих сил [в (9) и (9а) индекс 1_k, 1_l заменен на индекс k, l]. В данной работе мы ограничимся тем простейшим физическим случаем, когда можно положить

$$F_{kl}(\omega_i^k, \omega_j^l) = F_k(\omega_i^k) \cdot F_l(\omega_j^l) \equiv F_k(\omega) F_l(\omega'). \qquad (10)$$

Использование аппроксимации (10) для бинарной функции распределения непосредственно приводит системы (9) и (9а) к той их форме, которая позволяет получить результаты работ [2] и [3].

Действительно, из (9) и (10) имеем:

$$\left.\begin{aligned} F_k(\omega) &= \lambda_k \exp - \frac{W_k(\omega)}{kT} \\ \lambda_k^{-1} &= \frac{1}{4\pi} \int \exp - \frac{W_k(\omega)}{kT}\, d\omega \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

индексы i, k при угловой координате ω опущены, поскольку уравнения (11) справедливы для любых индексов; индекс k, l будем писать внизу: ($U^{kl} \equiv U_{kl}$). Для энергии $W_k(\omega)$ получаем выражения:
для сил дальнодействия —

$$W_k(\omega) = \frac{1}{4\pi} \sum_{l=1}^{n} \sum_{j=1}^{N_l} \int F_l(\omega')\, U_{ij}^{kl}(\omega, \omega')\, d\omega' \qquad (12)$$

и для сил короткодействия —

$$W_k(\omega) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{n} m_k^l \int F_l(\omega')\, U_{kl}(\omega, \omega')\, d\omega'. \qquad (12a)$$

Таким образом, различие в характере сил взаимодействия сказывается только на ядрах системы нелинейных интегральных уравнений (12) и (12а).

Система (12а) приводит к известному соотношению Кирквуда (см. [2]) в том частном случае, если ограничиться объемно- и гранецентрированными кубическими структурами.

В этом случае

$$m_k^l \equiv Z_l = Z = \begin{cases} 8 & \text{— для объемноцентрированного куба} \\ 4 & \text{— для гранецентрированного куба.} \end{cases}$$

Если теперь считать, что характер сил взаимодействия сохранится неизменным вне зависимости от того, к какой из простых подрешеток принадлежит соседняя молекула, то непосредственно из (12а) получаем:

$$\ln \frac{F_k(\omega)}{\lambda_k} = -\frac{Z}{4\pi kT} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{n} \int F_l(\omega') U(\omega, \omega')\, d\omega'. \tag{13}$$

Система уравнений (13) является исходной в работе Кирквуда [2], посвященной теории фазовых переходов II ряда в молекулярных кристаллах.

Совершенно аналогично, считая силы дальнодействия чисто дипольными, т. е. принимая для энергии U_{ij}^{kl} в системе (12) выражение:

$$U_{ij}^{kl}(\omega, \omega') = (R_{ij}^{kl})^{-3} \left\{ \mathbf{p}_k \mathbf{p}_l' - 3\mathbf{p}_k \frac{\mathbf{R}_{ij}^{kl}}{R_{ij}^{kl}} \cdot p_l' \frac{\mathbf{R}_{ij}^{kl}}{R_{ij}^{kl}} \right\}, \tag{14}$$

легко получим:

$$W_k(\omega) = -\mathbf{p}_k \sum_{l=1}^{n} \mathbf{E}_l^k = -\sum_{\alpha} \sum_{l=1}^{n} p_{k\alpha} E_{l\alpha}^k, \tag{15}$$

где $\alpha = 1, 2, 3$.

В этих уравнениях $\mathbf{p}_k$ и $\mathbf{p}_l'$ — векторы дипольных моментов молекул, имеющих ориентации ω и ω' и находящихся в узлах i и j подрешеток k и l соответственно.

Величина же $\mathbf{E}_l^k$ имеет смысл внутреннего поля, действующего со стороны решетки l на любую из молекул решетки k и равного:

$$\mathbf{E}_l^k = \sum_{j=1}^{N_l} (R_{ij}^{kl})^{-5} \left\{ 3\mathbf{R}_{ij}^{kl} (\overline{\mathbf{p}_l'} \mathbf{R}_{ji}^{lk}) - \overline{\mathbf{p}_l'} (\mathbf{R}_{ij}^{kl})^2 \right\} = \sum_{\alpha} \mathbf{e}_\alpha \left\{ \sum_{j=1}^{N} \sum_{\beta} \Delta_{ij\alpha\beta}^{kl} \overline{p_{l\beta}'} \right\}, \tag{16}$$

где e_α — орты соответствующих осей ортогональной системы отсчета.

Для $\Delta_{ij\alpha\beta}^{kl}$ получаем следующее выражение:

$$\Delta_{ij\alpha\beta}^{kl} = (R_{ij}^{kl})^{-5} \{3R_{ij\alpha}^{ki} R_{ji\beta}^{lk} - \delta_{\alpha\beta} (R_{ij}^{kl})^2\}, \tag{17}$$

где $\delta_{\alpha,\beta}$ — символ Кронекера.

Величина $\overline{\mathbf{p}_l}$, имеющая смысл среднего дипольного момента молекулы решетки l, определена соотношением

$$\overline{\mathbf{p}_l} = \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{p}_l(\omega) F_l(\omega)\, d\omega. \tag{18}$$

Составляющие вектора $\mathbf{p}_l$ имеют обычный вид:

$$\left.\begin{matrix} p_{lx} \\ p_{ly} \\ p_{lz} \end{matrix}\right\} = p \cdot \begin{cases} \sin\theta_l \cos\varphi_l, \\ \sin\theta_l \sin\varphi_l, \\ \cos\theta_l. \end{cases}$$

Учитывая, что средний дипольный момент для решетки l определен условием (18), а также принимая во внимание (11) и (15), легко получим уравнение, определяющее температурную зависимость $\overline{p}_{k\alpha}(T)$.

Именно:

$$\bar{p}_{l\alpha} = p\,\frac{E_{l\alpha}}{E_l}\,L\left(\frac{p}{kT}E_l\right), \tag{19}$$

где $L(x)$ — обычная функция Ланжевена и

$$E_l = \left(\sum_{\alpha} E_{l\alpha}^2\right)^{1/2}.$$

Учитывая условие (16), запишем уравнение (19) в форме:

$$\frac{X_k \cos\theta_{k\beta}}{\sigma} = \sum_{\alpha}\sum_{l=1}^{n} \varepsilon_{\alpha\beta}^{kl}\cdot\cos\theta_{l\alpha}\cdot L(X_l), \tag{20}$$

где $\cos\theta_{k\beta}$ есть направляющий косинус вектора $\mathbf{E}_k$ с осью β (очевидно, из (19), что вектор $\mathbf{E}_k = \sum_{l=1}^{n} \mathbf{E}_l^k$ совпадает по направлению с вектором $\bar{\mathbf{p}}_k$), т. е.

$$\cos\theta_{k\alpha} = \frac{E_{k\alpha}}{E_k}. \tag{20а}$$

В уравнении (20) принято:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{\alpha\beta}^{kl} &= \sum_{j=1}^{N_l} \Delta_{ij\alpha\beta}^{kl} \\ \text{и} \\ \sigma &= \frac{p^2}{kT}. \end{aligned}\right\} \tag{20б}$$

В частном случае для гранецентрированных и объемноцентрированных кристаллических структур

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{kl} = 0 \quad \text{при} \quad \alpha \neq \beta,$$

поэтому для указанных решеток общее выражение (20) примет форму, совпадающую с соответствующим условием Такаги (см. [3]):

$$\frac{X_k \cos\theta_{k\beta}}{\sigma} = \sum_{l=1}^{n} \varepsilon_{\beta\beta}^{kl} \cos\theta_{\beta}^{l}\cdot L(X_l). \tag{21}$$

Совершенно аналогично можно ввести поляризацию, получить матрицу постоянных Лоренца, определить точку Кюри уравнения (21), получить фазовый переход в неупорядоченное состояние, т. е. провести исследование сегнето- и антисегнетоэлектрических состояний подобно тому, как это сделано в работе Такаги [3].

Заключение

Изучение функции распределения вероятности ориентаций молекулы показывает, что результаты работ [2, 3] могут быть получены на основе приближенного решения точных уравнений (9) и (9а) с применением аппроксимации (10).

При таком подходе к вопросу автоматически выпадают из рассмотрения все физические явления, связанные с учетом корреляции в ориентациях различных молекул.

Из условия (10) следует, что переход в неупорядоченное состояние эквивалентен в данном случае ориентационному испарению, а не плавле-

нию с характерным для последнего сохранением ближнего порядка в ориентациях выше температуры перехода; по-видимому, в этой связи следует считать условие (10) недостаточным для аппроксимации бинарной функции распределения молекул и тем более молекул, принадлежащих к одной координационной группе.

Для тех кристаллов, где межмолекулярное взаимодействие может быть описано посредством дипольных сил, применение условия (10) приводит к отсутствию связи между ориентацией молекулы и внутренним полем, действующим на нее; направление внутреннего поля в этом случае определяется исключительно направлением среднего дипольного момента в данной решетке. По этой причине исключаются из рассмотрения эффекты реактивного самовоздействия, связанные с корреляцией между величиной внутреннего поля и направлением оси молекулы в пространстве.

Следует отметить еще одно обстоятельство. С формально математической стороны строгие уравнения (9) и (9а), относящиеся соответственно к случаю сил коротко- и дальнодействия, отличаются только ядрами. Решения этих уравнений в приближении отсутствия корреляций приводят к появлению фазовых переходов, отождествляемых с ориентационным плавлением [2] и разупорядочением сегнето- или антисегнетоэлектрической структуры [3].

При этом возникает возможность описания обоих явлений в рамках единой статистической модели. Такой подход является логически оправданным, так как экспериментально обнаруживается качественное сходство ориентационного плавления и разупорядочения сегнетоактивной фазы. Это касается прежде всего температурной зависимости диэлектрической проницаемости, изменения структуры в точках перехода, поведения теплоемкости и т. д. (см. [5—8]).

Особенно ясно это заметно на температурной зависимости ε для кристаллов типа HCl и антисегнетоэлектриков, таких как $PbZrO_3$ и $ND_4D_2PO_4$,— в обоих случаях переход в упорядоченное состояние сопровождается резким падением диэлектрической проницаемости.

Имеющиеся же физические различия сегнетоэлектричества и ориентационного плавления могут являться следствием различной природы сил, обеспечивающих устойчивую упорядоченную структуру. Как видно из уравнения (9а) и как это уже отмечалось в работе Кирквуда [2], ориентационный порядок в кристаллах типа HCl создается короткодействующими силами, тогда как устойчивость сегнетоактивной фазы в ионных кристаллах есть результат упорядочивающего действия внутреннего поля, величина которого определяется в первую очередь дальнодействующими дипольными силами. Это обстоятельство, разумеется, приводит к количественному расхождению соответствующих физических величин.

Отметим, что модель вращающихся молекул не может считаться удовлетворительной для описания сегнетоэлектрических явлений, возникающих в ионных кристаллах. Однако особенности, вытекающие из применения такой модели, не ограничивают общности сделанных выводов, так как соответствующая теория может быть построена и для описания разупорядочения ионных смещений.

Задачей последующей работы, на наш взгляд, должно явиться исследование уравнений (8) и (8б) или их простейшей формы (9) и (9б) путем замены приближения (10) другим выражением, позволяющим учесть в явной форме корреляцию в ориентациях молекул. Это приведет, с одной стороны, к выяснению роли реактивного самовоздействия и, с другой,— позволит теоретически объяснить факт сохранения ближнего порядка выше температуры фазового перехода.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность Г. А. Смоленскому и А. И. Ансельму за ряд полезных замечаний и ценную дискуссию обсуждаемых вопросов.

Примечание при подготовке к набору

После того как настоящая работа была закончена, нам стали известны результаты, полученные А. Е. Глауберманом (Львовский университет) и опубликованные в ДАН СССР, 108, 49 (1956).

Предлагаемый в этой работе метод решения соответствующих систем уравнений, на наш взгляд, вряд ли может быть принят при решении задачи о молекулярном кристалле. Выбор, по Глауберману, в качестве нулевого приближения картины дипольного газа, и последующий учет, в первом приближении, межмолекулярных дипольных сил как малых возмущающих членов, по-видимому, должен приводить к результатам типа поправок для «ориентационных» реальных газов. Естественно, что такого рода приближение, описывающее систему при температуре значительно выше точки Кюри, не может приводить к фазовым переходам, характерным для реальных кристаллов. Кроме того, выполнение условия малости ориентационной части внутренней энергии сравнительно с энергией дипольного газа во внешнем электрическом поле также является недостаточно физически очевидным. Поэтому выбор в качестве нулевого приближения мультипликативного закона для функций распределения, дающего возможность учета межмолекулярного взаимодействия через среднее самосогласованное внутреннее поле, является, на наш взгляд, более оправданным в логическом отношении.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике.— Гостехиздат, М.—Л., 1946.
2. Kirkwood I., J. Chem. Phys., 8, 205 (1940).
3. Takagi Y., Phys. Rev., 85, 315 (1952).
4. Френкель Я. И., Статистическая физика.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.
5. Shirane G., Sawaguchi E., Takagi Y., Phys. Rev., 84, 476 (1951).
6. Mason W. P., Matthias B. T., Phys. Rev., 88, 477 (1952).
7. Brown N., Cale R., J. Chem. Phys., 21, 1383 (1953).
8. Swenson R., Cole R., J. Chem. Phys., 22, 284 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Л. П. ХОЛОДЕНКО

К ТЕОРИИ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ ЯВЛЕНИЙ в $BaTiO_3$

В этом сообщении речь идет о гистерезисных явлениях в идеальном кристалле, не подверженном упругим напряжениям. Применимы ли полученные формулы к реальному кристаллу, может сказать только опыт. Кристалл рассматривается однодоменный.

Обычная трактовка фазовых переходов состоит в том, что переход из некоторой фазы A в фазу B происходит при такой температуре, при которой $\Phi_A(p, T) = \Phi_B(p, T)$. Это соответствует обычному утверждению о том, что наблюдаемые на опыте фазы кристалла — такие состояния кристалла, при которых термодинамический потенциал Φ имеет абсолютный минимум при данном p, T.

Если проиллюстрировать это на примере зависимости Φ от одного внутреннего параметра ξ, то, если при заданных значениях p, T кривая $\Phi(\xi)$ имеет вид, изображенный на рис. 1, то на опыте будет наблюдаться состояние кристалла, соответствующее значению ξ_B. Если при изменении p, T кривая $\Phi(\xi)$ деформируется так, что более глубоким станет минимум ξ_A, то при этих условиях будет наблюдаться состояние, соответствующее ξ_A. Переход же произойдет при тех условиях, когда $\Phi(\xi_A) = \Phi(\xi_B)$. Такая трактовка верна тогда, когда время релаксации мало. Если же время релаксации велико, система может длительное время находиться в метастабильном состоянии, соответствующем относительному минимуму.

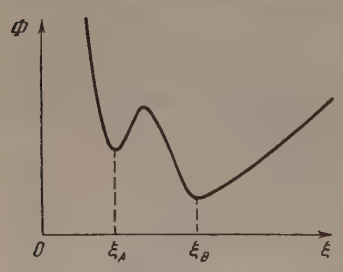


Рис. 1. Зависимость термодинамического потенциала Φ кристалла от внутреннего параметра ξ

Оценка времени релаксации τ, которая здесь не рассматривается, показывает, что τ действительно очень велико по сравнению с временем, в течение которого мы можем экспериментировать с кристаллом. Поэтому метастабильные состояния играют для $BaTiO_3$ существенную роль. Впрочем, об этом убедительно говорит само наличие температурного гистерезиса. При обычной же трактовке температурный гистерезис не должен иметь места.

Основываясь на этом, мы сделали предположение, в известном смысле противоположное обычному. Именно, мы приняли, что переход из фазы B в фазу A происходит только при тех значениях p, T, при которых минимум, соответствующий ξ_B, исчезнет. Это означает, другими словами, что τ принято бесконечно большим.

Переходя к вопросу о том, как проводился расчет, нужно начать с замечания, касающегося вида термодинамического потенциала Φ, рассматриваемого как функция от P_x, P_y, P_z. Известно, что необходим учет в нем членов шестого порядка. Часто, без достаточных оснований, учитывают только один член шестого порядка $\gamma(P_x^6 + P_y^6 + P_z^6)$ (например, Девоншир [1]). Между тем, независимых инвариантов по отношению к элементам кубической симметрии имеется три. При их учете термодинамический

потенциал записывается в виде:

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}\beta_1 P^4 + \beta_2 (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 + P_z^2 P_x^2) + \frac{1}{3}\gamma_1 P^6 +$$
$$+ \gamma_2 [P_x^4 (P_y^2 + P_z^2) + P_y^4 (P_z^2 + P_x^2) + P_z^4 (P_x^2 + P_y^2)] + \gamma_3 P_x^2 P_y^2 P_z^2. \quad (1)$$

Разыскивая минимумы Ф, получаем, что они имеют место при следующих условиях:

I. $$P_x^2 = P_y^2 = P_z^2 = 0 \quad (2)$$

с дополнительным условием:

$$\alpha > 0. \quad (2a)$$

II. $$P_x^2 = P_y^2 = 0, \quad P_z^2 = P^2 \neq 0 \quad \text{и} \quad \beta_1 P^2 + \gamma_1 P^4 + \alpha = 0 \quad (3)$$

с дополнительными условиями:

$$\beta_1 + 2\gamma_1 P^2 > 0 \quad (4)$$

$$\beta_2 + \gamma_2 P^2 > 0. \quad (5)$$

III. $P_x^2 = P_y^2 \neq 0, \quad P_z^2 = 0$ и $(\beta_1 + {}^1/_2 \beta_2) P^2 + (\gamma_1 + {}^3/_4 \gamma_2) P^4 + \alpha = 0 \quad (6)$

с дополнительными условиями:

$$(\beta_1 + {}^1/_2 \beta_2) + 2(\gamma_1 + {}^3/_4 \gamma_2) P^2 > 0, \quad (7)$$

$$2\beta_2 + (\gamma_3 - \gamma_2) P^2 > 0, \quad (8)$$

$$\beta_2 + \gamma_2 P^2 < 0. \quad (9)$$

IV. $P_x^2 = P_y^2 = P_z^2 \neq 0$ и $(\beta_1 + {}^2/_3 \beta_2) P^2 + (\gamma_1 + {}^2/_3 \gamma_2 + {}^1/_9 \gamma_3) P^4 + \alpha = 0 \quad (10)$

с дополнительными условиями:

$$(\beta_1 + {}^2/_3 \beta_2) + 2(\gamma_1 + {}^2/_3 \gamma_2 + {}^1/_9 \gamma_3) P^2 > 0, \quad (11)$$

$$3\beta_2 + \gamma_3 P^2 < 0. \quad (12)$$

С развиваемой в настоящей работе точки зрения (т. е. что $\tau = \infty$) переход из фазы I в фазу II происходит тогда, когда перестанет выполняться условие (2*a*), т. е. при $\alpha = 0$. Обратный переход из фазы II в фазу I произойдет при других условиях, именно: либо при $\beta_1 + 2\gamma_1 P^2 = 0$, либо при $\beta_2 + \gamma_2 P^2 = 0$. Точно так же и переходы между остальными фазами происходят при нарушении одного из необходимых и достаточных условий минимума.

Для того чтобы однозначно решить, какое именно из дополнительных условий определяет температуру данного фазового перехода, необходимо располагать некоторыми сведениями о температурной зависимости коэффициентов α, β_1, β_2, γ_1, γ_2, γ_3. Обычно считают α линейной функцией температуры, а коэффициенты β_1, β_2, γ_1, γ_2, γ_3 — постоянными. Особых оснований к этому нет. В данной работе β_1 и β_2 не считаются постоянными, для них принята линейная зависимость от температуры, так же как и для α. Коэффициенты γ_1, γ_2, γ_3 приняты за постоянные. Следует сказать, что априори нет оснований и для этого предположения. Однако, поскольку предположение о постоянстве β_1 и β_2 неприемлемо, сделанное предположение является простейшим. Неприемлемость обычного предположения о том, что все коэффициенты, кроме α, постоянны, видна уже из того, что спонтанная поляризация в фазах III и IV остается на опыте практически постоянной, тогда как по теоретическим формулам она должна расти с понижением температуры.

Для того чтобы выяснить общую картину фазовых переходов, довольно предположения о том, что $\beta_1(T)$ монотонно убывает с ростом температуры,

а $\beta_2(T)$ монотонно возрастает (при $p = \text{const}$). Принятие линейной зависимости β_1 и β_2 от температуры позволяет получить относительно простые выражения для нахождения температур фазовых переходов. Достаточно ли это приближение, может показать опыт.

Величины $\frac{d\beta_1}{dT}$ и $\frac{d\beta_2}{dT}$, которые приняты за постоянные, могут быть найдены из экспериментальных данных следующим образом: как известно, зависимость P^2_{III} и P^2_{IV} от температуры очень слабая. Пренебрегая ею, получим путем дифференцирования вторых уравнений (6) и (10) по T:

$$\left(\frac{d\beta_1}{dT} + \frac{1}{2}\frac{d\beta_2}{dT}\right)P^2_{III} + \frac{d\alpha}{dT} = 0$$

и

$$\left(\frac{d\beta_1}{dT} + \frac{2}{3}\frac{d\beta_2}{dT}\right)P^2_{IV} + \frac{d\alpha}{dT} = 0.$$

Эти уравнения можно решить относительно $d\beta_1/dT$ и $d\beta_2/dT$. Оказывается, что $\frac{d\beta_1}{dT} < 0$, а $\frac{d\beta_2}{dT} > 0$, причем их величины легко могут быть определены по экспериментальным данным.

Для того чтобы разобраться в дополнительных условиях минимума, нужно еще знать знаки коэффициентов γ_1, γ_2, γ_3.

Коэффициент γ_1 нужно считать положительным. Это видно уже из того, что при $\gamma_1 < 0$ Ф беспредельно уменьшалось бы с ростом P (в случае фазы II), а это означало бы, что существуют условия, при которых кристалл спонтанно разрушается. Так как такого спонтанного разрушения не наблюдалось на опыте, следует считать $\gamma_1 > 0$. Коэффициент γ_2 также положителен. Это видно из сравнения неравенств (5) и (9), которые должны одновременно выполняться в области температур, где могут существовать как фаза II, так и фаза III. Нужно только учесть, что, как известно из эксперимента, $P^2_{III} > P^2_{II}$.

Далее, чтобы получить объяснение наблюдающихся на опыте фазовых переходов, нужно считать $\gamma_3 < 0$.

При этих условиях получается последовательность чередования фаз, изображенная на рис. 2. Пусть T убывает, начиная от высоких значений.

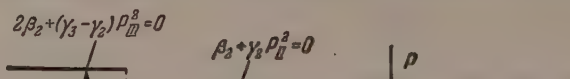


Рис. 2. Зависимость спонтанной поляризации монокристалла титаната бария от температуры во всех фазах

Тогда при температуре T_{12}, находимой из $\alpha=0$, происходит переход в фазу II. При дальнейшем понижении температуры переход в фазу III происходит при температуре T_{23}, которая находится из $\beta_2(T_{23}) + \gamma_2 P^2_{II}(T_{23}) = 0$. Продолжая понижать температуру, мы придем в точку T_{34}, которая находится из $2\beta_2(T_{34}) + (\gamma_3 - \gamma_2)P^2_{III}(T_{34}) = 0$, где происходит переход в фазу IV. При повышении температуры переход из фазы IV в III проис-

одит при температуре T_{43}, удовлетворяющей уравнению $3\beta_2(T_{43}) + \gamma_3 P_{IV}^2(T_{43}) = 0$.

Продолжая повышать температуру, придем в точку перехода T_{32}, пределенную из $\beta_2(T_{32}) + \gamma_2 P_{III}^2(T_{32}) = 0$.

Дальнейшее повышение температуры приведет к переходу из фазы II фазу I в точке T_{21}, которая удовлетворяет уравнению

$$\beta_1 P_{II}^2 + 2\gamma_1 P_{II}^4 = 0.$$

Если переход II рода, $P = 0$ и находимая отсюда температура T_{21} овпадает с T_{12}. Если переход I рода, отсюда получается:

$$\alpha(T_{21}) = \frac{\beta_1^2(T_{21})}{4\gamma_1}.$$

Принимая линейную зависимость для α, β_1 и β_2 из написанных уравнений, по экспериментальным значениям температур фазовых переходов и кспериментальным значениям поляризации в этих точках мы можем легко найти значения γ_1, γ_2, γ_3 и значения β_1 и β_2 в некоторых из этих точек. оскольку значения $\frac{d\beta_1}{dT}$ и $\frac{d\beta_2}{dT}$ могут быть тоже найдены (это уже было казано выше, стр. 370), величины $\beta_1(T)$ и $\beta_2(T)$ известны при любой температуре (число неизвестных равно 6, число точек перехода тоже 6).

Можно вычислить температурную зависимость диэлектрической поянной вблизи точек фазовых переходов. Поскольку температурная зависимость вблизи точки Кюри в случае фазового перехода II рода хорошо звестна, мы ограничимся только некоторыми результатами для перехода рода. Оказывается, что при подходе к T_{12} сверху (т. е. со стороны высоих температур) справедлив обычный закон Кюри — Вейсса:

$$\varepsilon = \frac{C_{12}}{T - T_{12}}.$$

При подходе к T_{21} снизу особенность имеет только продольная компонента ε_1. Она подчиняется закону

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{C_{21}}{(T_{21} - T)^{1/2}}.$$

Оказывается также, что эта особенность, имеющая место при изотермической поляризации, исчезает при адиабатической. Особенности отдельных компонент тензора ε_{ik} имеются и в других точках превращения, Так, ри подходе к T_{23} сверху закону Кюри—Вейсса подчиняется $\varepsilon_{\perp} = \frac{C_{23}}{T - T_{23}}$. ри подходе к T_{32} снизу особенность имеет та из главных компонент ε'_{ik}, торая соответствует направлению Y' (см. рис. 3): ε'_{yy} подчиняется закоКюри—Вейсса (со своей константой). При подходе к T_{34} сверху, наоборот, не имеют особенностей компоненты ε'_{zz} и ε'_{yy}, но закону Кюри—Вейсса дчиняется ε'_{xx}. Наконец, при подходе к T_{43} снизу подчиняющимися закону Кюри—Вейсса оказываются обе главные поперечные компоненты , ε'_{yy}. Продольная компонента ε'_{zz} особенностей не имеет (см. рис. 4).

Закончив на этом рассмотрение температурного гистерезиса, перейдем обычному электрическому гистерезису. Этот расчет выполнен также без ета доменной структуры. В отличие от явления температурного гистерезиса, здесь наличие доменной структуры должно играть весьма существенную роль. Однако оказывается, что качественно правильная картина блюдаемых на опыте явлений получается теоретически и без учета доменной структуры. Имеется в виду поведение петель гистерезиса при изменении температуры, которое было экспериментально исследовано в работе рца [2].

Ограничиваясь областью температур выше T_{32}, термодинамический потенциал можно записать в виде:

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}\beta_1 P^4 + \frac{1}{3}\gamma_1 P^6 - PE;$$

здесь, как и раньше, имеется в виду идеальный кристалл в отсутствие упругих напряжений.

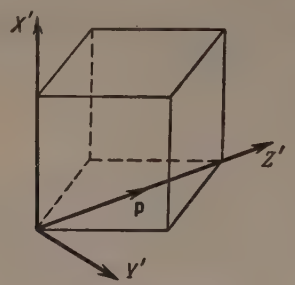


Рис. 3. Направление осей X', Y' и Z' в орторомбической фазе

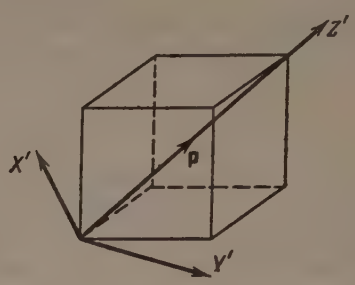


Рис. 4. Направление осей X', Y' и Z' в ромбоэдрической фазе

Так как рассмотрение фазового перехода II рода приводит к результатам, известным из литературы, ограничимся только случаем фазового перехода I рода. Будем считать поэтому $\beta_1 < 0$, $\gamma_1 > 0$.

Введем безразмерные переменные

$$p = \sqrt{\frac{-\gamma_1}{\beta_1}}\,P, \qquad e = \frac{1}{2}\cdot\frac{\gamma_1^{3/2}}{(-\beta_1)^{5/2}}\,E$$

и обозначим $\alpha\gamma_1/\beta_1^2 = \xi$, $\dfrac{\Phi - \Phi_0}{\beta_1^3}\gamma_1^2 \equiv \varphi$. В этих переменных безразмерный потенциал φ имеет вид:

$$\varphi = \frac{1}{3}p^6 - \frac{1}{2}p^4 + \xi p^2 - 2pe.$$

Условием термодинамического равновесия кристалла является

$$\frac{\partial\varphi}{\partial p} = 0 \qquad \text{или} \qquad p^5 - p^3 + p\xi = e$$

при добавочном условии $\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial p^2} > 0$.

Исследование уравнения для φ, выполненное комбинацией графического и аналитического методов, приводит к следующим результатам:

1) при $\xi > \dfrac{9}{20}$ гистерезис отсутствует и имеет место нелинейная зависимость $p(e)$;

2) в интервале $0{,}25 < \xi < 0{,}45$, т. е. в интервале, равном примерно по величине интервалу температурного гистерезиса, имеют место двойные петли гистерезиса (рис. 5); здесь интересно то, что имеется область малых значений e, в которой изменение происходит обратимо (в этой области p зависит от e нелинейно, но нелинейность мала);

3) в узком интервале значений $0{,}2<\xi<0{,}25$ имеют место петли переходного вида (рис. 6) (область обратимых малых p сохраняется);

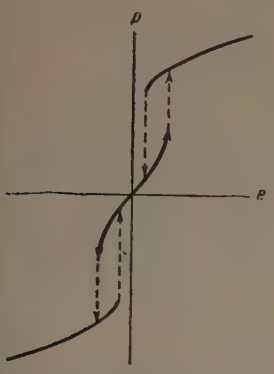


Рис. 5. Двойная петля гистерезиса

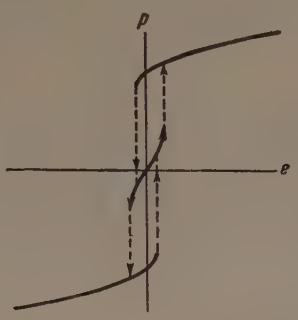


Рис. 6. Петля гистерезиса переходного типа $(0{,}2 < \xi < 0{,}25)$

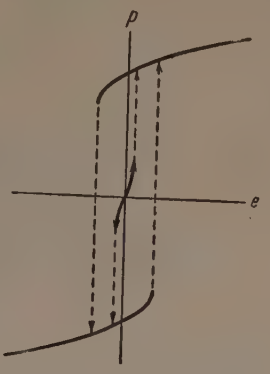


Рис. 7. Петля гистерезиса $(0<\xi<0{,}2)$

4) в интервале $0<\xi<0{,}2$ петли имеют обычный вид, но с сохранением области малых обратимых p (рис. 7). При $\xi<0$ петля не отличается по своему качественному виду от петли, изображенной на рис. 6, но обратимый участок на ней исчезает.

Смоленский гос. педагогический
институт им. К. Маркса

Цитированная литература

Devonshire A. F., Adv. in Phys., **3**, 85 (1954).
Merz W., Phys. Rev., **91**, 513 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

С. В. БОГДАНОВ, Б. М. ВУЛ и А. М. ТИМОНИН

О СВЯЗИ МЕЖДУ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ, ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ И МОНОКРИСТАЛЛА

1. Большинство практически важных сегнетоэлектриков в настоящее время изготовляются, изучаются и используются в технике в виде поликристаллических образцов, свойства которых являются некоторыми усредненными свойствами тех микрокристаллов, из которых состоят эти поликристаллы. Поэтому представляет интерес получить выражения, связывающие параметры поликристаллических образцов с соответствующими параметрами составляющих их микрокристаллов. Изучая сегнетокерамику, этим вопросом занимались Широбоков, Адирович и в разное время авторы данной работы [1]. О некоторых выводах, которые можно сделать на основе полученных соотношений, мы уже докладывали на I Всесоюзной конференции по пьезоэлектричеству в 1952 г.

Однако подход к решению этой задачи у упомянутых выше авторов был несколько различен, хотя и основывался на примерно одинаковых предпосылках и допущениях. Кроме того, они рассматривали каждое из интересующих их свойств, повторяя расчет для другого свойства. Здесь мы предлагаем общий метод для расчета тензора диэлектрических проницаемостей, тензора пьезомодулей и тензора упругих постоянных поликристаллического материала по соответствующим характеристикам исходных микрокристаллов,— метод, основанный на усреднении уравнений пьезоэлектрического преобразователя и являющийся обобщением упомянутых выше работ. Полученные выражения позволяют сопоставить также свойства «поляризованной» и неполяризованной керамик.

2. Уравнения, связывающие упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики материала, обладающего пьезоэффектом, в тензорной форме имеют следующий вид:

$$\xi_{ij} = S^E_{ijkl}\sigma_{kl} - d_{mij}E_m \qquad (1)$$

и

$$D_n = \varepsilon^\sigma_{mn}E_m - 4\pi d_{nkl}\sigma_{kl}, \qquad (2)$$

где i, j, k, l, m, n принимают значения 1, 2, 3 и, как обычно, подразумевается суммирование по повторяющимся индексам. В этих уравнениях ξ_{ij} — компоненты тензора деформаций, S^E_{ijkl} — компоненты тензора модулей гибкости при поле, равном нулю, σ_{kl} — компоненты тензора механических напряжений, d_{mij} — компоненты тензора пьезомодулей, E_m — составляющие электрического поля, D_n — составляющие электрической индукции, ε^σ_{mn} — компоненты тензора диэлектрических проницаемостей в отсутствие механических напряжений.

Эти уравнения применимы как к каждому отдельному микрокристаллу, из которых состоит поликристаллический образец, так и к керамике как целому. В то же время макроскопические величины, характеризующие состояние керамики, будут средними значениями величин, характеризующих состояния отдельных микрокристаллов по всей керамике.

Обозначим через $\xi'_{ij}(\vartheta, \varphi, \psi)$ компоненты деформации микрокристалла, главная система координат которого составляет с системой координат, связанной с керамикой, углы Эйлера ϑ, φ, ψ. Тогда деформация керамики

$$\xi_{ij} = \frac{\iiint \xi'_{ij}(\vartheta, \varphi, \psi) f(\vartheta, \varphi, \psi) \sin\vartheta \, d\vartheta d\varphi d\psi}{\iiint \sin\vartheta \, d\vartheta d\varphi d\psi}, \tag{3}$$

где $f(\vartheta, \varphi, \psi)$ — функция распределения ξ'_{ij} по углам ϑ, φ, ψ.

Поликристаллический образец состоит из хаотично ориентированных микрокристаллов, т. е. $f(\vartheta, \varphi, \psi) = 1$, а углы Эйлера для отдельных микрокристаллов могут принимать значения:

$$0 \leqslant \vartheta \leqslant \pi; \quad 0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi; \quad 0 \leqslant \psi \leqslant 2\pi.$$

Если керамику, скажем для определенности — из титаната бария, предварительно подвергнуть воздействию постоянного электрического поля достаточно большой величины — «поляризовать», то это воздействие внесет некоторую ориентацию в распределение полярных осей микрокристаллов *. После такой обработки полярные оси отдельных микрокристаллов будут заключены внутри некоторого телесного угла Ω, величина которого определяется механизмом поляризации. Соответственно этому максимальное значение угла Эйлера ϑ будет ограничено не π, а некоторым меньшим углом θ. Если в процессе поляризации ориентация полярной оси микрокристалла может изменяться только на определенный угол, то распределение их внутри телесного угла Ω будет равномерным и после поляризации, т. е.

$$\begin{aligned} &\text{при } \vartheta > \theta \qquad f(\vartheta, \varphi, \psi) = 0, \\ &\text{при } \vartheta < \theta \qquad f(\vartheta, \varphi, \psi) = 1. \end{aligned}$$

Если учесть все сказанное, уравнение (3) для поляризованной керамики примет вид:

$$\xi_{ij} = \frac{1}{4\pi^2 (1 - \cos\theta)} \iiint \xi'_{ij}(\vartheta, \varphi, \psi) \sin\vartheta \, d\vartheta d\varphi d\psi. \tag{4}$$

Выразим деформацию микрокристалла $\xi'_{ij}(\vartheta, \varphi, \psi)$ через приложенные к нему механическое напряжение и электрическое поле. Согласно (1)

$$\xi'_{ij} = S'^{E}_{ijkl} \sigma'_{kl} - d'_{mij} E'_m,$$

где σ'_{kl} и E'_m — механическое напряжение и электрическое поле, действующие на данный микрокристалл. Тогда деформация керамики

$$\xi_{ij} = \frac{1}{4\pi^2 (1 - \cos\theta)} \left[\iiint S'^{E}_{ijkl} \sigma'_{kl} \sin\vartheta \, d\vartheta d\varphi d\psi - \iiint d'_{mij} E'_m \sin\vartheta \, d\vartheta d\varphi d\psi \right]. \tag{5}$$

Модули гибкости S'^{E}_{ijkl} и пьезоэлектрические модули d'_{mij} данного микрокристалла выражены в системе координат, связанной с керамикой. Для наших целей их удобнее выразить через модули гибкости и пьезоэлектрические модули по главным осям данного микрокристалла S^{*E}_{pqrs} и d^*_{npq}

$$\begin{aligned} S'^{E}_{ijkl} &= \alpha_{ip}\alpha_{jq}\alpha_{kr}\alpha_{ls} S^{*E}_{pqrs} \\ d'_{mij} &= \alpha_{mn}\alpha_{ip}\alpha_{jq} d^*_{npq}, \end{aligned} \tag{6}$$

где α — направляющие косинусы углов между главными осями микро-

* Точнее, следует говорить о распределении полярных осей доменов, из которых состоят микрокристаллы. Однако это уточнение не повлияет на все последующее рассмотрение.

кристалла и осями, связанными с керамикой, определяемые следующей таблицей:

	x_1	x_2	x_3
x_1'	α_{11}	α_{12}	α_{13}
x_2'	α_{21}	α_{22}	α_{23}
x_3'	α_{31}	α_{32}	α_{33}

причем оси x_1', x_2', x_3' связаны с керамикой, а оси x_1, x_2, x_3 являются главными осями микрокристалла.

Подставляя (6) в (5) для деформации керамики, получим:

$$\xi_{ij} = \frac{1}{4\pi^2(1-\cos\theta)}\left[\iiint \alpha_{ip}\alpha_{jq}\alpha_{kr}\alpha_{ls}S^{*E}_{pqrs}\sigma'_{kl}\sin\vartheta\, d\vartheta d\varphi d\psi - \right.$$

$$\left. -\iiint \alpha_{mn}\alpha_{ip}\alpha_{jq}d^{*}_{npq}E'_{m}\sin\vartheta\, d\vartheta d\varphi d\psi\right], \qquad (7)$$

где направляющие косинусы α связаны с углами Эйлера известными соотношениями:

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_{11} &= \cos\vartheta\cos\varphi\cos\psi - \sin\varphi\sin\psi,\\
\alpha_{21} &= -(\cos\vartheta\cos\varphi\sin\psi + \sin\varphi\cos\psi),\\
\alpha_{31} &= \sin\vartheta\cos\varphi,\\
\alpha_{12} &= \cos\vartheta\sin\varphi\cos\psi + \cos\varphi\sin\psi,\\
\alpha_{22} &= -\cos\vartheta\sin\varphi\sin\psi + \cos\varphi\cos\psi,\\
\alpha_{32} &= \sin\vartheta\sin\psi,\\
\alpha_{13} &= -\sin\vartheta\cos\psi,\\
\alpha_{23} &= \sin\vartheta\sin\psi,\\
\alpha_{33} &= \cos\vartheta.
\end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Таким образом, чтобы найти деформацию керамики при воздействии на нее внешних механического напряжения σ_{kl} и электрического поля E_m, необходимо выразить через них напряжение σ'_{kl} и поле E'_m, действующие на каждый микрокристалл. Однако это связано с определенными трудностями. Действительно, в процессе изготовления керамики в ней могут возникнуть локальные внутренние напряжения $\sigma^{\text{вн}}_{kl}$, которые благодаря пьезоэффекту микрокристаллов вызовут и внутренние локальные электрические поля $E^{\text{вн}}_m$. Правда, с течением времени благодаря конечной проводимости керамики эти поля исчезнут, но сами внутренние напряжения останутся. Поэтому механическое напряжение, действующее на данный микрокристалл, σ'_{kl} будет равно сумме внешнего и внутреннего напряжений, т. е.

$$\sigma'_{kl} = \sigma_{kl} + \sigma^{\text{вн}}_{kl}.$$

Однако, если при наложении внешнего механического напряжения внутренние напряжения не изменяются, то в пределах закона Гука с ними можно не считаться, так как в этом случае они создадут лишь некоторую начальную деформацию керамики. Далее, поле, действующее на данный микрокристалл, может не равняться среднему полю, т. е. действующему на керамику как целое. Однако, если внутренние напряжения не изменяются при наложении внешнего поля, а размеры микрокристалла значительно больше молекулярных, то в первом приближении можно считать, что поле, действующее на данный микрокристалл, равно полю, приложенному к керамике, т. е. $E_m = E'_m$.

При этих допущениях уравнение (7) принимает вид:

$$\xi_{ij} = \left[\frac{1}{4\pi^2(1-\cos\theta)}\iiint \alpha_{ip}\alpha_{jq}\alpha_{kr}\alpha_{ls}S^{*E}_{pqrs}\sin\vartheta\, d\vartheta d\varphi d\psi\right]\sigma_{kl} - \\ - \left[\frac{1}{4\pi^2(1-\cos\theta)}\iiint \alpha_{mn}\alpha_{ip}\alpha_{jq}d^{*}_{npq}\sin\vartheta\, d\vartheta d\varphi d\psi\right]E_m. \qquad (9)$$

Сравнивая уравнение (1) с уравнением (9), определяющим деформацию керамики при наложении внешнего поля E_m и механических напряжений σ_{kl}, находим модули гибкости и пьезомодули керамики:

$$S^{E}_{ijkl} = \frac{1}{4\pi^2(1-\cos\theta)}\iiint \alpha_{ip}\alpha_{jq}\alpha_{kr}\alpha_{ls}S^{*E}_{pqrs}\sin\vartheta\, d\vartheta d\varphi d\psi \qquad (10)$$

$$d_{mij} = \frac{1}{4\pi^2(1-\cos\theta)}\iiint \alpha_{mn}\alpha_{ip}\alpha_{jq}d^{*}_{npq}\sin\vartheta\, d\vartheta d\varphi d\psi. \qquad (11)$$

Воспользовавшись уравнением (2), аналогичным образом находим диэлектрическую проницаемость керамики:

$$\varepsilon^{\sigma}_{mn} = \frac{1}{4\pi^2(1-\cos\theta)}\iiint \alpha_{mp}\alpha_{nq}\varepsilon^{*\sigma}_{pq}\sin\vartheta\, d\vartheta d\varphi d\psi. \qquad (12)$$

Используя соотношения (8), легко провести необходимые интегрирования для каждого конкретного вида микрокристаллов, из которых состоит данная керамика. В частности, для титаната бария соотношения (10), (11) и (12) дают:

$$S^{E}_{11} = \frac{1}{1-\cos\theta}\Big\{S^{*E}_{11}(0{,}4-0{,}056\cos^5\theta - 0{,}062\cos^3\theta - 0{,}28\cos\theta) + \\ + (2S^{*E}_{12} + S^{*E}_{66})\left(\frac{1}{15} 0{,}0125\cos^5\theta - 0{,}01\cos^3\theta - 0{,}047\cos\theta\right) + \\ + 2(2S^{*E}_{13} + S^{*E}_{44})\left(\frac{1}{15} + 0{,}0375\cos^5\theta - 0{,}042\cos^3\theta - 0{,}0625\cos\theta\right) + \\ + S^{*E}_{33}(0{,}2-0{,}075\cos^5\theta + 0{,}25\cos^3\theta - 0{,}375\cos\theta)\Big\}, \qquad (13)$$

$$S^{E}_{33} = \frac{1}{1-\cos\theta}\Big\{S^{*E}_{11}(0{,}4-0{,}15\cos^5\theta + 0{,}5\cos^3\theta - 0{,}75\cos\theta) + \\ + (2S^{*E}_{12} + S^{*E}_{66})\left(\frac{1}{15} - 0{,}025\cos^5\theta + 0{,}083\cos^3\theta - 0{,}125\cos\theta\right) + \\ + 2(2S^{*E}_{13} + S^{*E}_{44})\left(\frac{1}{15} + 0{,}1\cos^5\theta - 0{,}167\cos^3\theta\right) + S^{*E}_{33}(0{,}2-0{,}2\cos^5\theta)\Big\}, \qquad (14)$$

$$d_{33} = \frac{1}{4}(1+\cos\theta)\{(1+\cos^2\theta)d^{*}_{33} + \sin^2\theta(d^{*}_{31} + d^{*}_{15})\}, \qquad (15)$$

$$d_{31} = d_{32} = \frac{1}{8}(1+\cos\theta)\{\sin^2\theta(d^{*}_{33} - d^{*}_{15}) + (4-\sin^2\theta)d^{*}_{31}\}, \qquad (16)$$

$$d_{15} = d_{24} = \frac{1}{4}(1+\cos\theta)\{\sin^2\theta(d^{*}_{33} - d^{*}_{31}) + (1+\cos^2\theta)d^{*}_{15}\}, \qquad (17)$$

$$\varepsilon^{\sigma}_{11} = \varepsilon^{\sigma}_{22} = \frac{1}{6}[(4+\cos\theta+\cos^2\theta)\varepsilon^{*\sigma}_{11} + (2-\cos\theta-\cos^2\theta)\varepsilon^{*\sigma}_{33}], \qquad (18)$$

$$\varepsilon^{\sigma}_{33} = \frac{1}{3}[(2-\cos\theta-\cos^2\theta)\varepsilon^{*\sigma}_{11} + (1+\cos\theta+\cos^2\theta)\varepsilon^{*\sigma}_{33}]. \qquad (19)$$

Из рассмотрения полученных соотношений видно, что неполяризованная керамика ($\theta = \pi$) имеет:

$$\left.\begin{aligned} d_{33} = d_{31} = d_{32} = d_{15} = d_{24} = 0, \qquad \varepsilon^{\sigma}_{11} = \varepsilon^{\sigma}_{22} = \varepsilon^{\sigma}_{33} = \frac{1}{3}(2\varepsilon^{*\sigma}_{11} + \varepsilon^{*\sigma}_{33}), \\ S^{E}_{11} = S^{E}_{33} = \frac{1}{15}[6S^{*E}_{11} + 3S^{*E}_{33} + 2(2S^{*E}_{13} + S^{*E}_{44}) + (2S^{*E}_{12} + S^{*E}_{66})]. \end{aligned}\right\}$$

Как уже указывалось, угол θ определяется механизмом поляризации: если при поляризации образца направление полярной оси микрокристалла может изменяться на 90°, то $\theta = 55°$, если же это направление может изменяться только на 180°, то $\theta = 90°$. Из рассмотрения соотношений (13), (14), (18) и (19) видно, что при $\theta = 90°$ у поляризованной керамики $S_{11}^E = S_{33}^E$ и $\varepsilon_{11}^\sigma = \varepsilon_{33}^\sigma$, т. е. не должно быть анизотропии модулей гибкости и диэлектрических проницаемостей.

Если же угол $\theta = 55°$, то должна наблюдаться анизотропия упругих и диэлектрических свойств.

Для этих углов θ соотношения (15), (16) и (17) принимают вид:

$$\begin{array}{l|l} \theta=90° & \theta=55° \\ d_{33} = 0{,}25\,(d_{33}^* + d_{31}^* + d_{15}^*), & d_{33} = 0{,}26\,(2\,d_{33}^* + d_{31}^* + d_{15}^*) \\ d_{31} = 0{,}125\,(d_{33}^* + 3\,d_{31}^* - d_{15}^*), \quad (21) & d_{31} = 0{,}13\,(d_{33}^* + 5\,d_{31}^* - d_{15}^*), \quad (22) \\ d_{15} = 0{,}25\,(d_{33}^* - d_{31}^* + d_{15}^*), & d_{15} = 0{,}26\,(d_{33}^* - d_{31}^* + 2d_{15}^*). \end{array}$$

Из этих соотношений по известным пьезомодулям керамики можно подсчитать пьезомодули монокристалла.

По нашим данным, для керамики титаната бария

$$d_{33} \approx 4{,}0 \cdot 10^{-6}, \quad d_{31} \approx -1{,}5 \cdot 10^{-6}, \quad d_{15} \approx 5{,}5 \cdot 10^{-6};$$

тогда получим из (21)

$$d_{33}^* \approx 8{,}0 \cdot 10^{-6}, \quad d_{31}^* \approx -3{,}0 \cdot 10^{-6}, \quad d_{15}^* \approx 11{,}0 \cdot 10^{-6},$$

а из (22)

$$d_{33}^* \approx 5{,}1 \cdot 10^{-6}. \quad d_{31}^* \approx -1{,}9 \cdot 10^{-6}, \quad d_{15}^* \approx 7{,}0 \cdot 10^{-6}.$$

В то же время, по литературным данным [2], пьезомодули монокристаллов имеют значения

$$d_{33}^* = 9{,}5 \cdot 10^{-6} \quad \text{и} \quad d_{31}^* = -3{,}1 \cdot 10^{-6}. \qquad (23)$$

Таким образом, видно, что соотношения (21) дают гораздо более удовлетворительное согласие с опытными данными (23), чем соотношения (22). Это позволяет сделать вывод, что изменение направления полярной оси микрокристаллов при поляризации происходит преимущественно на 180°.

В заключение следует отметить, что из рассмотрения уравнений (10), (11) и (12) может создаться впечатление, что число независимых постоянных S_{ijkl}^E, d_{mij} и ε_{mn}^σ керамики определяется симметрией образующих ее микрокристаллов, т. е. числом независимых постоянных S_{ijkl}^{*E}, d_{mij}^* и $\varepsilon_{mn}^{*\sigma}$. Однако такое заключение будет неверным, так как число независимых постоянных S_{ijkl}^E, d_{mij} и ε_{mn}^σ керамики определяется макросимметрией самой керамики.

Так, в частности, неполяризованная керамика представляет собой изотропное тело, а поляризованная относится к точечной группе симметрии $\infty \cdot m$. Это и будет определять число независимых постоянных S_{ijkl}^E, d_{mij}, ε_{mn}^σ керамики, независимо от симметрии составляющих ее микрокристаллов.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Вул Б. М., Вестник информации БНТ МВ, *3*, 15 (1951); Широбоков М. Я. Отчет ГФТИ, 1951; Адирович Э. И., Отчет ФИАН, 1951.
2. Bond W. L., Mason W., Mc Shimin H. J., Phys. Rev., 82, 442 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Б. М. ВУЛ

О НЕЛИНЕЙНЫХ СВОЙСТВАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Введение

Диэлектрическая проницаемость вещества определяется из выражения

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{E}, \qquad (1)$$

где P — поляризация единицы объема, E — напряженность электрического поля.

У обычных диэлектриков, как показывают измерения, поляризация вплоть до напряженности поля, близкой к пробивной, прямо ей пропорциональна. Так как электрострикция у этих диэлектриков очень мала, то емкость конденсатора из таких материалов не зависит от напряжения.

У сегнетоэлектриков связь между E и P не линейна, чем обусловлена возможность спонтанной поляризации [1]. Обычно в качестве первого приближения для зависимости E от P принимают, что вблизи точки Кюри

$$E = 2\alpha P + 2\beta P^3, \qquad (2)$$

где α и β — коэффициенты, зависящие от температуры и давления [2].

Для определения коэффициента β, являющегося количественной мерой нелинейности, нами были проведены измерения эквивалентной и реверсивной величин диэлектрической проницаемости выше точки Кюри.

Первые измерения были проведены на мостике Шеринга при частоте 50 Hz. На переменном напряжении через нелинейный конденсатор проходит ток, содержащий, наряду с основной гармоникой, также и более высокие, ей кратные. Измерительное устройство — мостик или резонансная схема — выделяет только основную гармонику. Поэтому результаты измерения в этом случае дают величины емкости конденсатора, эквивалентного измеряемому на основной частоте, при заданном значении амплитуды напряжения. Определяемую таким образом величину ε называют эквивалентной, характеризуя способ измерения.

Реверсивная диэлектрическая проницаемость измерялась при малой амплитуде переменного сигнала, наложенного на смещающее напряжение.

Измерения эквивалентной ε

Так как $\varepsilon \gg 1$, то из (1) и (2) следует, что

$$\frac{E}{2P} = \frac{2\pi}{\varepsilon} = \alpha + \beta P^2. \qquad (3)$$

Результаты измерений на одном из образцов при температуре, превышающей точку Кюри на 9°, приведены на рис. 1 в виде $\frac{2\pi}{\varepsilon} = f(P^2)$. Точка Кюри у образца была $\theta = 111°$; измерения проводились при $t = 120°$.

Поляризация P определяется по данным измерения емкости C при разных напряжениях U из соотношения

$$P = \frac{CU}{S},$$

где S — площадь сечения образца.

Из результатов измерений, приведенных на рис. 1, следует, что в данных условиях соотношение (1) является достаточно хорошим приближением; при этих измерениях напряженность поля достигла 30 kV см$^{-1}$.

Как видно из результатов измерений для поликристаллического образца из титаната бария с точкой Кюри $\theta = 111°$, коэффициент нелинейности при 120° равен $2{,}3 \cdot 10^{-12}$ CGSE.

Измерения при разных температурах показали, что коэффициент β зависит от температуры и становится тем меньше, чем больше температура превышает температуру точки Кюри. При температурах значительно выше точки Кюри $\beta \to 0$ и нелинейность исчезает.

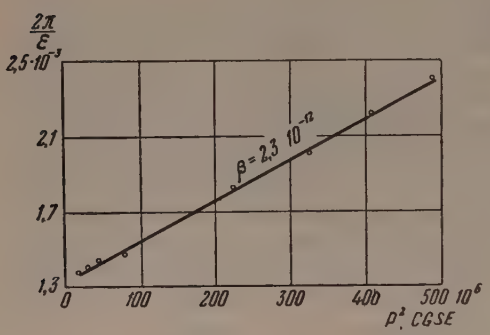


Рис. 1

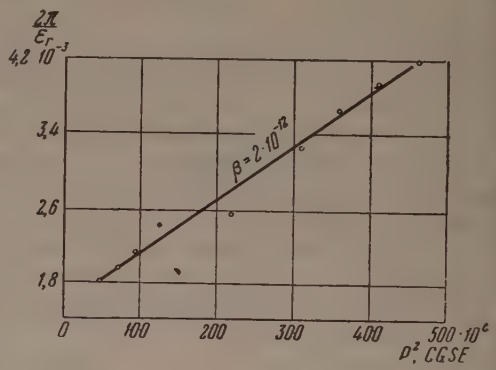


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\frac{2\pi}{\varepsilon}$ от квадрата поляризации по измерениям ε на переменном напряжении 50 Hz (ε — эквивалентная диэлектрическая проницаемость)

Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для реверсивной диэлектрической проницаемости ε_r

Измерения реверсивной ε

Выше точки Кюри реверсивная диэлектрическая проницаемость, согласно ее определению, равна

$$\varepsilon_r = 1 + 4\pi \frac{dP}{dE} \approx 4\pi \frac{dP}{dE}. \qquad (4)$$

Используя (2), находим, что

$$\frac{4\pi}{\varepsilon_r} = 2\alpha + 6\beta P^2. \qquad (5)$$

Обозначим через ε_0 величину диэлектрической проницаемости при $E \to 0$. Так как выше точки Кюри при $E = 0$ и $P = 0$, то

$$\alpha = \frac{2\pi}{\varepsilon_0}. \qquad (6)$$

Подставив (6) в (5), находим, что

$$\frac{2\pi}{\varepsilon_r} = \frac{2\pi}{\varepsilon_0} + 3\beta P^2. \qquad (7)$$

При измерениях реверсивной ε_r, когда величина амплитуды сигнала очень мала по сравнению с постоянным напряжением смещения, можно определить величину поляризации P из соотношения (2).

Используя (2) и (7), находим, что

$$P = \frac{3E}{4\pi\left(\frac{1}{\varepsilon_r} + \frac{2}{\varepsilon_0}\right)}.$$

Таким образом, зная ε_r, можно, измерив ε_2, подсчитать P. На рис. 2 приведены результаты наших измерений ε_r в виде

$$\frac{2\pi}{\varepsilon_r} = \varphi(P^2).$$

Из этих данных можно также определить величину коэффициента нелинейности β. По этим измерениям для исследуемого образца при той же температуре, т. е. при $t = 120°$, мы нашли, что $\beta = 2 \cdot 10^{-12}$ CGSE, что примерно на 15% отличается от величины β, высчитанной по измерениям эквивалентной диэлектрической проницаемости.

Заключение

Нелинейные свойства сегнетокерамики выше точки Кюри можно количественно охарактеризовать величиной коэффициента при P^3, представляя напряженность поля E в виде ряда по степеням поляризации P.

Значение этого коэффициента можно найти по измерениям эквивалентной или реверсивной диэлектрической проницаемости.

Работа выполнена при участии И. М. Гольдман.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

Курчатов И. В., Сегнетоэлектрики.— ГТТИ, М.—Л., 1933.
Гинзбург В. Л., УФН, 38, 490 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. А. БОКОВ

ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

После того как Вул и Гольдман установили, что титанат бария является сегнетоэлектриком, они же показали, что диэлектрическая проницаемость титаната бария зависит от напряженности электрического поля. Нелинейные конденсаторы из титаната бария и твердых растворов на его основе уже начинают использоваться в технике в диэлектрических усилителях, частотных умножителях и частотных модуляторах. Поэтому изучение поведения этих сегнетоэлектриков в сильных электрических полях представляет не только научный, но и практический интерес.

Настоящая работа является продолжением исследований твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$, $Ba(Ti, Sn)O_3$ и $Ba(Ti, Zr)O_3$, проводившихся в лаборатории Г. А. Смоленского.

Образцы твердых растворов приготовлялись нами по обычной технологии из карбонатов и окислов соответствующих элементов марки «Ч» и «ЧДА» и имели практически нулевую открытую пористость.

У образцов некоторых твердых растворов мы провели исследование зависимостей полной поляризации, коэрцитивной силы и потерь на гистерезис за один цикл от температуры. Эти величины определялись из гистерезисных петель, снимавшихся на частоте 50 Hz и при напряженности электрического поля 25 kV $см^{-1}$*.

В качестве примера на рис. 1 приведены полученные нами зависимости для твердого раствора $(Ba_{0,9}, Sr_{0,1})TiO_3$.

Коэрцитивная сила и потери на гистерезис уменьшаются при переходе из тетрагональной фазы в орторомбическую и из орторомбической в ромбоэдрическую; в пределах каждой фазы они увеличиваются с понижением температуры. Эти результаты качественно согласуются с аналогичными исследованиями Видера [1] на монокристаллах титаната бария и с теорией Девоншира [2], которая, согласно подсчетам Видера, приводит к аналогичной зависимости для коэрцитивной силы. Уменьшение коэрцитивной силы и потерь на гистерезис при переходе из более симметричной фазы в менее симметричную, возможно, в значительной степени связано с уменьшением упругих постоянных при фазовых переходах и с уменьшением в связи с этим энергии, идущей на механические деформации при переориентации доменов.

Полная поляризация, как видно из рис. 1, при переходе из тетрагональной фазы в орторомбическую и из орторомбической в ромбоэдрическую увеличивается. Спонтанная поляризация, определенная по гистерезисным петлям, имеет аналогичную зависимость. Из работ Мерца [3] и Видера [4] известно, что величина спонтанной поляризации монокристаллов титаната бария не изменяется при фазовых переходах. Поэтому увеличение спонтанной поляризации поликристаллических образцов при низкотемпературных фазовых переходах, по-видимому, связано с тем, что в орторомбической фазе домены удается ориентировать в большей степени, чем при том же поле в тетрагональной фазе, а в ромбоэдрической в большей степени,

* В статье даны эффективные значения переменного напряжения.

чем в орторомбической, только, естественно, при температурах, не слиш-
ком далеких от фазового перехода.

Благодаря тому что при фазовых переходах наблюдается резкое изме-
нение коэрцитивной силы, а по данным Видера [4], наблюдается также
и изменение подвижности доменов, у поликристаллических образцов в сла-

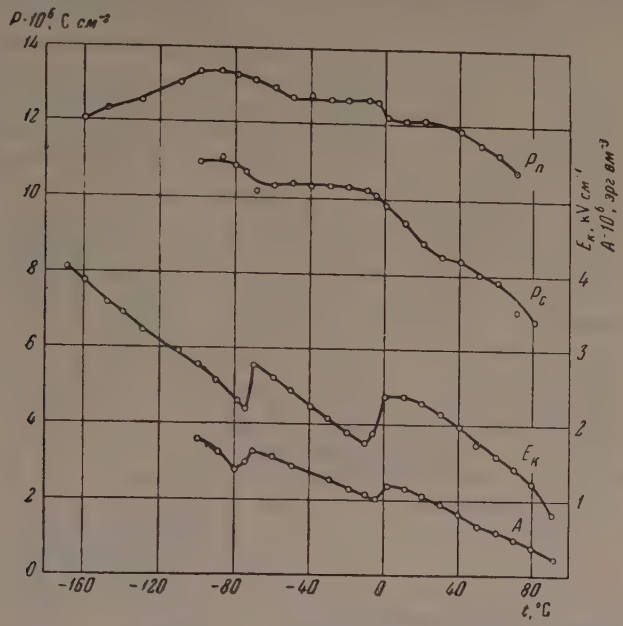


Рис. 1. Зависимость от температуры коэрцитивной силы ($E_к$), потерь на гистерезис за один цикл (A), полной ($P_п$) и спонтанной ($P_с$) поляризации твердого раствора $(Ba_{0,9}, Sr_{0,1},)\ TiO_3$

бом электрическом поле при приближении к фазовым переходам со сто-
роны низких температур число ориентирующихся доменов увеличивается
и затем при переходе в более симметричную фазу резко падает. Это при-
водит к наличию максимумов тангенса угла диэлектрических потерь при
фазовых переходах и к отсутствию резких изменений диэлектрической
проницаемости (рис. 2), которые можно было бы ожидать, судя по темпера-
турной зависимости диэлектрических проницаемостей однодоменного
монокристалла.

Кроме исследования петель гистерезиса упомянутых выше твердых
растворов, мы измерили для ряда составов зависимости диэлектрической
проницаемости от напряженности электрического поля при комнатной
температуре, а также зависимости диэлектрической проницаемости от
температуры при различных переменных полях.

Прежде чем перейти к изложению результатов исследования, следует
напомнить, что у сегнетоэлектриков принято различать три типа диэлек-
трической проницаемости: дифференциальную, нормальную, или полную,
и реверсивную. Из петель гистерезиса, как известно, можно определить
как полную, так и дифференциальную диэлектрическую проницаемость.
Но при измерениях на мосте нельзя получить величину полной емкости,
так как из-за нелинейности конденсатора с сегнетоэлектриком невозмож-
но полностью скомпенсировать мост, а можно добиться компенсации лишь
по первой гармонике. При этом мы получим величину такой линейной ем-
кости, через которую течет тот же ток основной частоты, что и через не-
линейную емкость при том же напряжении. Эту емкость и соответствую-
щую ей диэлектрическую проницаемость можно назвать емкостью и ди-
электрической проницаемостью по основной частоте.

На рис. 3 приведены зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности переменного электрического поля для образца твердого раствора $Ba(Ti_{0,9}, Sn_{0,1})O_3$, измеренные при комнатной температуре тремя различными способами. Как видно из этих зависимостей, наибольшую величину имеет диэлектрическая проницаемость, определенная по эффективному току ($\varepsilon_{эфф}$), несколько меньшую величину имеет диэлектрическая

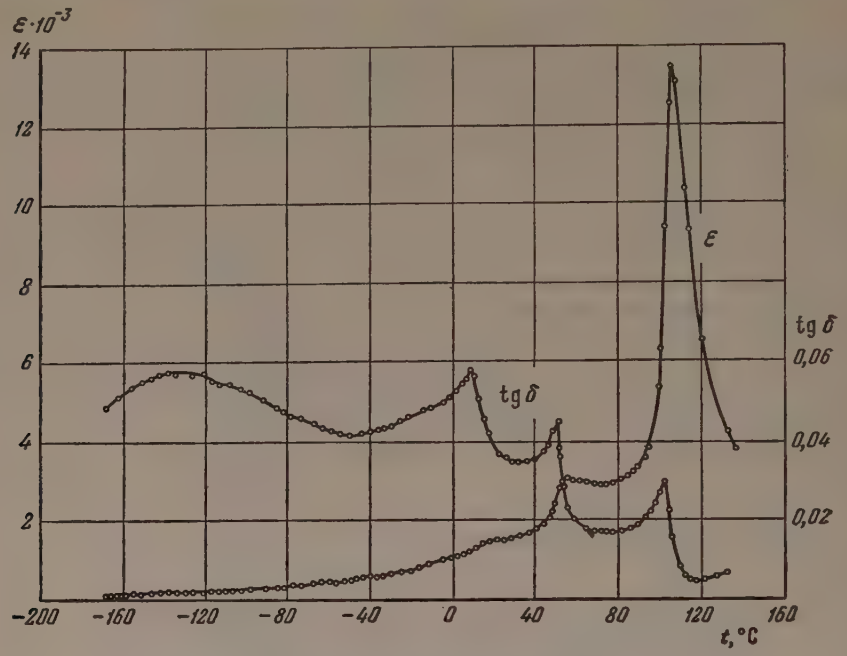


Рис. 2. Зависимость ε и tg δ твердого раствора $Ba(Ti_{0,95}, Zr_{0,05})O_3$ от температуры при $E = 20$ V см$^{-1}$ и $f = 1$ kHz

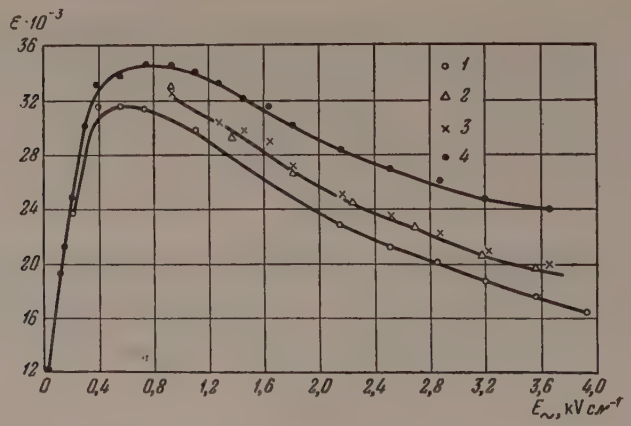


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости твердого раствора $Ba(Ti_{0,9}, Sn_{0,1})O_3$ (определенной: *1* — по гистерезисным петлям при частоте 70 Hz ($\varepsilon_п$), *2* — по измерениям на мосте МДП при частоте 50 Hz, *3* — по току первой гармоники при частоте 70 Hz, *4* — по эффективному току при частоте 70 Hz) от напряженности переменного электрического поля

проницаемость, полученная из измерений на мосте МДП. Кривая для полной диэлектрической проницаемости, определенной из петель гистерезиса, проходит еще ниже. Напомним, что $\varepsilon_п$ для основной ветви петли гистерезиса

пределяется по максимальной величине полного заряда, тогда как ε_1 актически определяется по максимальному значению первой гармоники.

Как видно из рис. 4, третья гармоника заряда, наибольшая после ервой, имеет знак, противоположный первой гармонике, как раз тогда, огда последняя проходит через максимум. Поэтому амплитуда первой армоники больше, чем максимальное значение полного заряда и $\varepsilon_1 > \varepsilon_п$.

В настоящей работе диэлектрическая роницаемость ε_1 определялась из емкости бразца, рассчитанной по первой гармонике тока. Ток измерялся при помощи олнового анализатора на частоте 70 Hz. Кроме первой гармоники, измерялись эффективные значения всех тех гармоник ока, величины которых составляли более % от величины первой гармоники. Это авало возможность знать спектральный остав тока и определять коэффициент елинейных искажений. Как показали изерения, величины высших гармоник тока начительны даже при не очень сильных олях. Так, для образцов твердых растворов $Ba(Ti_{0,9}, Sn_{0,1})O_3$ и $Ba(Ti_{0,9},Zr_{0,1})O_3$ при напряженности электрического поля 3 kV см$^{-1}$ третья армоника составляет 50%, а пятая—30% от величины первой гармоники. Коэффициент нелинейных искажений этих образцов достигает 100% при олях порядка 8 kV см$^{-1}$.

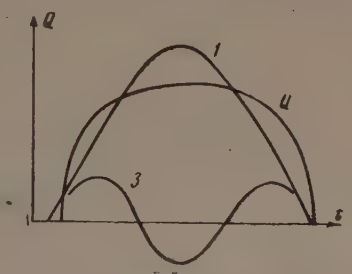


Рис. 4. Изменение полного заряда (Q), а также его первой (1) и третьей (3) гармоник за полпериода

Исследования температурных зависимостей ε_1 при различной напряженности переменного поля показали, что при полях 1—3 kV см$^{-1}$ для тих зависимостей характерно наличие значительных максимумов ε_1 точках низкотемпературных фазовых переходов (рис. 5 и 6). При даль-

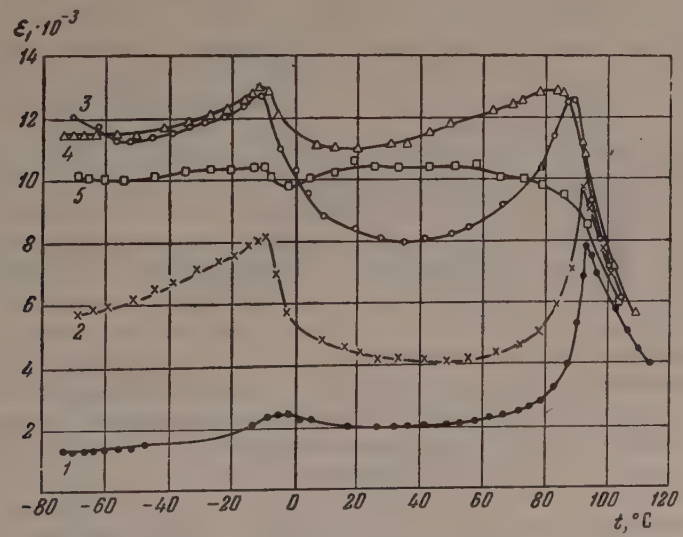


Рис. 5. Зависимость ε_1 твердого раствора $(Ba_{0,9}, Sr_{0,1})TiO_3$ от температуры при различных напряженностях переменного электрического поля: *1* — 71 V см$^{-1}$, *2* — 1 kV см$^{-1}$, *3* — 3 kV см$^{-1}$, *4* — 6 kV см$^{-1}$, *5* — 10 kV см$^{-1}$

ейшем увеличении поля величина максимумов ε_1 увеличивается, а сами ни несколько сдвигаются в сторону низких температур. В более сильных полях температурная зависимость ε_1 значительно сглаживается.

Рассмотрим причины, которые приводят к такому характеру температурной зависимости ε_1 в различных полях.

В слабом поле ниже точки Кюри диэлектрическая проницаемость резко падает, так как с появлением спонтанной поляризации индуцированная поляризация, которая в слабом поле преобладает, уменьшается. В случае более высоких полей при понижении температуры ниже точки Кюри диэлектрическая проницаемость продолжает увеличиваться. Это объясняется тем, что вблизи точки Кюри домены могут переориентироваться сравнительно легко, поэтому здесь даже при не очень сильных полях велика

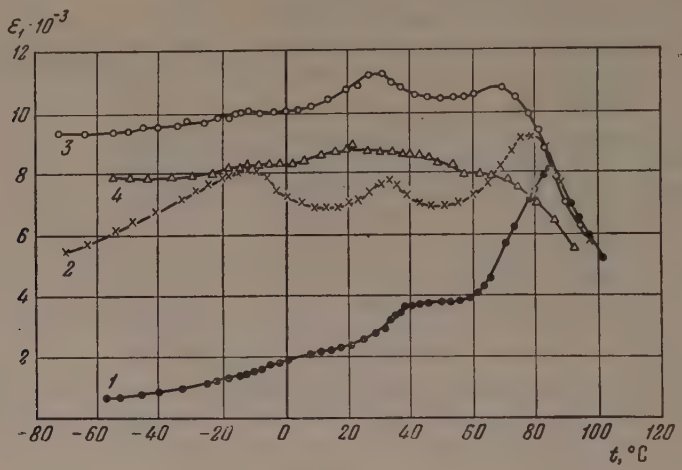


Рис. 6. Зависимость ε_1 твердого раствора $Ba(Ti_{0.95}, Sn_{0.05})O_3$ от температуры при различных напряженностях переменного электрического поля: *1* — 53 V см$^{-1}$, *2* — 1 kV см$^{-1}$, *3*—5 kV см$^{-1}$, *4* — 10 kV см$^{-1}$

роль ориентационной поляризации. При понижении температуры, с одной стороны, увеличивается спонтанная поляризация, что должно приводить к увеличению диэлектрической проницаемости, с другой же стороны, переориентация доменов становится все более трудной и, следовательно, при не очень сильном поле все меньшее их число будет ориентироваться. Непосредственно ниже точки Кюри преобладает первый процесс, и диэлектрическая проницаемость увеличивается, но при дальнейшем понижении температуры большую роль начинает играть уменьшение числа ориентирующихся доменов, что приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости. Очевидно, что, чем сильнее поле, тем при более низкой температуре будет находиться максимум диэлектрической проницаемости и тем положе будет ее дальнейшее снижение. Следует отметить, что при таком качественном рассмотрении мы не учитывали нелинейный характер зависимости индуцированной поляризации от напряженности электрического поля, так как в сильных полях диэлектрическая проницаемость в сегнетоэлектрической области определяется в основном ориентационной поляризацией.

Уменьшение коэрцитивной силы при переходе из тетрагональной фазы в орторомбическую и из орторомбической в ромбоэдрическую приводит к увеличению числа переориентирующихся доменов. При полях 1—3 kVсм$^{-1}$ увеличение числа переориентирующихся доменов может быть настолько значительным, что приведет к увеличению диэлектрической проницаемости при этих переходах. Затем при понижении температуры благодаря постепенному росту коэрцитивной силы число ориентирующихся доменов уменьшается и диэлектрическая проницаемость падает. В достаточно сильных полях и при не очень низких температурах число доменов, ориентирующихся полем, мало меняется с температурой, поэтому температурная зависимость диэлектрической проницаемости сглаживается.

Для использования сегнетокерамики в диэлектрических усилителях большое значение имеют ее нелинейные свойства, и здесь особенно важны зависимости ε_1 и нелинейности $N = \frac{1}{\varepsilon_1} \cdot \frac{d\varepsilon_1}{dE_=}$ от величины постоянного смещающего поля при различных переменных полях. На рис. 7 и 8 показаны такого рода зависимости ε_1 для образцов двух твердых растворов $Ba(Ti_{0,9}, Sn_{0,1})O_3$ и $Ba(Ti_{0,9}, Zr_{0,1})O_3$. Все кривые сняты при возрастании

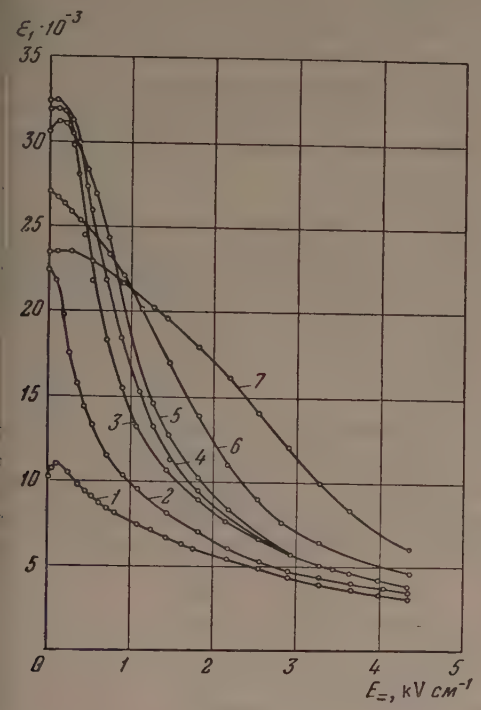


Рис. 7

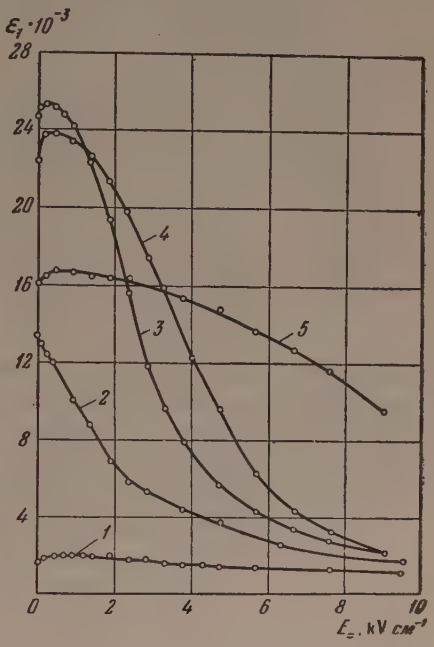


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость ε_1 твердого раствора $Ba(Ti_{0,9},Sn_{0,1})O_3$ от напряженности постоянного смещающего поля при различных переменных полях: *1* — 36 V см$^{-1}$, *2* — 0,18 kV см$^{-1}$, *3* — 0,45, *4* — 0,75, *5* — 1,0 *6* — 1,97, *7* — 3 kV см$^{-1}$

Рис. 8. Зависимость ε_1 твердого раствора $Ba(Ti_{0,9},Zr_{0,1})O_3$ от напряженности постоянного смещающего поля при различных переменных полях: *1* — 95 V см$^{-1}$, *2* — 0,95 *3* — 2,85, *4* — 4,8, *5* — 9 kV см$^{-1}$

смещающего поля. Образцы перед снятием каждой кривой нагревались выше точки Кюри. Как видно из рисунков, крутизна спада диэлектрической проницаемости с увеличением переменного поля сначала растет, а затем уменьшается. Наиболее крутой спад диэлектрической проницаемости наблюдается при напряженности переменного поля, приблизительно соответствующей максимуму диэлектрической проницаемости на кривых $\varepsilon_1 = f(E_\sim)$, что согласуется с результатами, полученными впервые Вербицкой [5] для вариконда. Зависимости нелинейности для образца твердого раствора $Ba(Ti_{0,9}, Sn_{0,1})O_3$ показаны на рис. 9. Из исследованных твердых растворов наиболее сильно выраженными нелинейными свойствами обладают твердые растворы, содержащие 5 ÷ 10% $BaSnO_3$ или $BaZrO_3$.

Легкость переориентации доменов существенным образом зависит от спонтанных деформаций элементарной ячейки. Чем ближе элементарная ячейка к кубической, тем меньше затрачивается энергии на механические деформации, возникающие при переориентации доменов. Поэтому, как было впервые отмечено Смоленским [6], у сегнетоэлектриков с малой электро-

стрикцией должны наблюдаться высокие значения начальной и полной диэлектрической проницаемости, и, естественно, оказываются более сильно выраженными нелинейные свойства. Дилатометрические исследования Смоленского с сотрудниками [6—8] показали, что у твердых растворов (Ba, Sr)TiO_3, Ba(Ti, Sn)O_3 и Ba(Ti, Zr)O_3 при увеличении содержания вторых компонентов электрострикция уменьшается. Поэтому высокие нелинейные свойства образцов твердых растворов с 5 ÷ 10% $BaSnO_3$ или $BaZrO_3$ и объясняются в значительной степени малой электро-

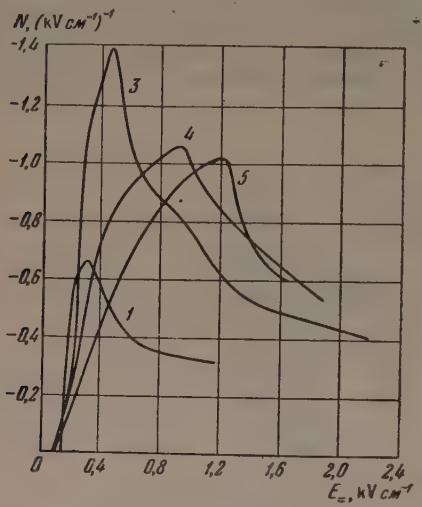


Рис. 9. Зависимость нелинейности для твердого раствора $Ba(Ti_{0,9},Sn_{0,1})O_3$ от напряженности постоянного смещающего поля при различных переменных полях (нумерация кривых соответствует рис. 7)

стрикцией. Кроме того, для твердых растворов, содержащих $BaSnO_3$ или $BaZrO_3$ меньше 10%, характерно наличие трех фазовых переходов, расположенных через небольшие температурные интервалы. Это должно существенно сказаться на нелинейных свойствах в области температур, охватывающей фазовые переходы, так как, как нами уже отмечалось, при

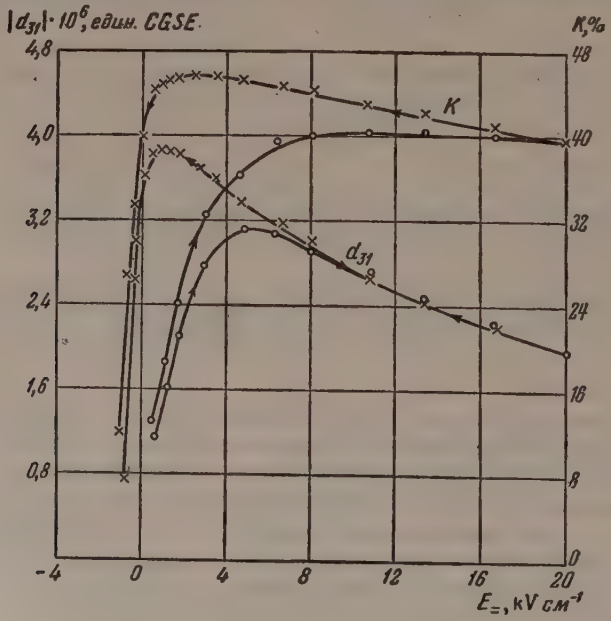


Рис. 10. Зависимость абсолютной величины пьезомодуля d_{31} и коэффициента электромеханической связи K твердого раствора $Ba(Ti_{0,95},Sn_{0,05})O_3$ от напряженности поляризующего поля

переходе в менее симметричную фазу коэрцитивная сила уменьшается и увеличивается подвижность доменов.

У твердых растворов указанных выше составов, а также у твердых растворов, содержащих 60—80% $SrTiO_3$, при измерении в слабых элек-

рических полях в области точки Кюри наблюдаются очень высокие зна-
ения ε. Это объясняется, по-видимому, значительной ориентационной
оляризацией, имеющей место вблизи точки Кюри даже в слабом поле.

Исследования при комнатной температуре зависимости пьезомодуля
d_{31} от напряженности поляризующего поля показали, что у образцов
ердых растворов, обладающих высокими нелинейными свойствами,
$|d_{31}|$ проходит через максимум (рис. 10). Аналогичные зависимости, толь-
о с менее выраженными максимумами, были впервые получены Роем [9]
ля пьезомодуля d_{33} и объяснены им эффектами изменения доменной струк-
уры, что, по-видимому, вполне справедливо.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Цитированная литература

Wieder H. H., J. Appl. Phys., 26, 1479 (1955).
Devonshire A. F., Phil. Mag., 40, 1040 (1949).
Merz W. J., Phys. Rev., 76, 1221 (1949).
Wieder H. H., Phys. Rev., 99, 1161 (1955).
Вербицкая Т. Н., ДАН СССР, 100, 29 (1955).
Смоленский Г. А., Исупов В. А., ЖТФ, 24, 1375 (1954).
Смоленский Г. А., Розгачев К. И., ЖТФ, 24, 1753 (1954).
Смоленский Г. А., Тарутин Н. П., Грудцин Н. П., ЖТФ, 24, 1584 (1954).
Рой Н. А., Акустический журнал, 2, 62 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

С. В. БОГДАНОВ

ПЬЕЗОСВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИКИ ИЗ ТИТАНАТА БАРИЯ С НЕКОТОРЫМИ ДОБАВКАМИ

Введение

При изучении пьезоэлектрических свойств титаната бария в статическом режиме нами было установлено, что зависимость пьезоэлектрического заряда, возникающего на гранях поляризованного образца, имеет нелинейный характер. Результаты этих исследований были доложены на I Всесоюзном совещании по пьезоэлектричеству, созванном Институтом кристаллографии АН СССР в 1952 г. (доклад Вула и Богданова). Напомним, что отступление от линейности у титаната бария начинает сказываться при механических нагрузках порядка 30—50 кг см$^{-2}$. Характер этих зависимостей был объяснен на основе представлений об изменении доменного строения микрокристаллов поликристаллического образца, вызванном механической нагрузкой. Вкратце эти представления сводятся к следующему.

После воздействия на образцы сильного постоянного поля, остаточная поляризация каждого отдельного микрокристалла имеет положительную проекцию на направление этого поля, что и создает общую остаточную поляризацию образца, обусловливающую пьезоэффект в нем.

При деформации микрокристалла, вызванной внешним механическим напряжением, происходит изменение его доменной структуры (или разбиение его на домены, если ранее он был однодоменным). Это изменение происходит таким образом, что возрастает удельный вес доменов, ориентированных в направлении удлиняющейся при деформации оси микрокристалла, что приводит к уменьшению общей остаточной поляризации образца. Такой характер изменения доменной структуры связан с положительной электрострикцией титаната бария. В зависимости от величины и длительности приложенного механического напряжения изменение доменной структуры может носить как обратимый, так и необратимый характер.

Естественно допустить, что изменений доменной структуры при данном механическом напряжении будет тем значительнее, чем меньше коэрцитивная сила и чем больше деформация кристалла, т. е. чем больше модули гибкости и коэффициент Пуассона. Титанат бария с некоторыми добавками, такими,как SnO_2, а также твердые растворы $BaTiO_3$—$BaSnO_3$ имеют разрыхленную решетку и пониженную коэрцитивную силу. Поэтому можно ожидать, что у таких материалов упомянутые эффекты будут выражены более ярко. Действительно, исследование зависимости пьезозаряда от механического напряжения у ряда твердых растворов, содержащих $BaSnO_3$, а также у титаната бария с добавками SnO_2 показало, что эффекты изменения доменной структуры играют у них решающую роль. Здесь мы остановимся на некоторых диэлектрических и пьезоэлектрических свойствах титаната бария, содержащего добавки SnO_2 и названного у нас Т-3 (3% SnO_2).

Все исследования выполнялись на образцах, изготовленных нашей технологической группой под руководством Черепанова, измерения проводились Разбаш.

Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства материала Т-3

Введение в титанат бария SnO_2 приводит к снижению точки Кюри, к увеличению диэлектрической проницаемости и уменьшению спонтанной поляризации, остаточной поляризации и коэрцитивной силы, к увеличению модуля гибкости и коэффициента Пуассона.

Состав Т-3 характеризуется следующими данными: диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре, измеренная в слабом поле ($E_\sim \approx 2{,}5$ V см$^{-1}$) на частоте 190 kHz, равна $(1{,}7 \div 1{,}8)\cdot 10^3$, точка Кюри θ равна 82÷87°, в области температур 30÷35° наблюдается некоторое возрастание диэлектрической проницаемости, очевидно, связанное с низкотемпературным фазовым превращением.

Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для образца Т-3 приведена на рис. 1.

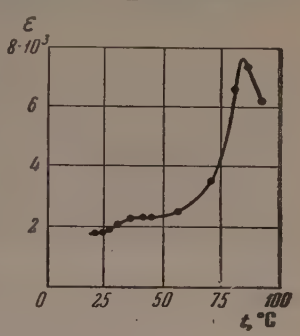


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости состава Т-3 от температуры

По данным Коваленко, спонтанная поляризация P_c материала Т-3 равна $3{,}35\cdot 10^{-6}$ C см$^{-2}$, остаточная поляризация $P_{ост} \approx 2{,}0\cdot 10^{-6}$ C см$^{-2}$, коэрцитивная сила $E_к \approx 1{,}2$ kV см$^{-1}$.

Из динамических измерений поляризованных дисков получено $S_{11}^E \approx 1{,}0\cdot 10^{-12}$ см^2 дин$^{-1}$, $\sigma_{12} \approx 0{,}32$.

Для сравнения приводим те же характеристики для керамических образцов титаната бария:

$$\varepsilon_{20°C} \approx 1000,\ T_\theta \approx 120°, \qquad P_c \approx 6{,}0\cdot 10^{-6}\ \text{C см}^{-2},$$
$$P_{ост} \approx 4{,}5\cdot 10^{-6}\ \text{C см}^{-2}, \qquad E_к \approx 2{,}25\ \text{kV см}^{-1},$$
$$S_{11}^E \approx (0{,}8 \div 0{,}9)\cdot 10^{-12}\ \text{см}^2\ \text{дин}^{-1}, \qquad \sigma_{12} \approx 0{,}21 \div 0{,}28.$$

Таким образом, у состава Т-3 диэлектрическая проницаемость примерно в два раза больше, а спонтанная поляризация, остаточная поляризация и коэрцитивная сила примерно в два раза меньше, чем у титаната бария; модуль гибкости и коэффициент Пуассона несколько выше, чем у титаната бария. По этим данным можно ориентировочно сопоставить ожидаемый пьезомодуль d_{33} состава Т-3 с пьезомодулем d_{33} титаната бария, воспользовавшись для этого теоретическим соотношением для однодоменного монокристалла:

$$d_{33} = \frac{\gamma_1 \varepsilon_{33} P_c}{2\pi}.$$

При подобном сравнении предполагается, что обе керамики поляризованы до насыщения, величины ε и P_c керамики пропорциональны соответствующим величинам монокристалла, коэффициенты γ_1 разнятся незначительно. Тогда

$$\frac{[d_{33}]_{BaTiO_3}}{[d_{33}]_{Т\text{-}3}} \approx \frac{[\varepsilon P_c]_{BaTiO_3}}{[\varepsilon P_c]_{Т\text{-}3}} \approx 1.$$

Измерения пьезомодуля d_{33} материала Т-3 при весьма малых нагрузках ($\sigma_{33} \sim 4$ кг см$^{-2}$) показали, что он действительно того же порядка, что и модуль d_{33} титаната бария и составляет примерно $4{,}8\cdot 10^{-6}$ CGSE (рис. 2) (пьезомодуль d_{33} численно равен тангенсу угла наклона кривой $Q_3 = f(\sigma_{33})$, где Q_3 — пьезоэлектрический заряд на единице площади грани, перпендикулярной к оси X_3 и σ_{33} — механическое напряжение, действующее нормально на эту грань). При больших механических нагрузках линейность зависимости $Q_3 = f(\sigma_{33})$ нарушается (рис. 2), т. е. в этих условиях

уже нельзя говорить о пьезомодуле как о константе. Однако при нагрузках от 40 ÷ 50 кг см$^{-2}$ до 125 ÷ 150 кг см$^{-2}$ в зависимости $Q_3 = f(\sigma_{33})$ наблюдается второй линейный участок (рис. 3), отвечающий пьезомодулю порядка $(14 \div 19) \cdot 10^{-6}$ CGSE. При больших механических нагрузках зависимость $Q_3 = f(\sigma_{33})$ вновь становится нелинейной (рис. 4).

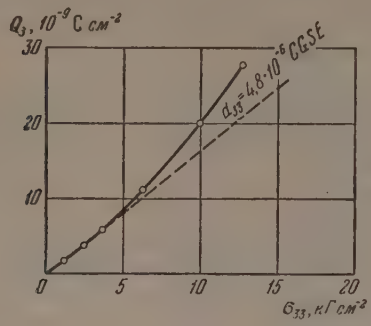


Рис. 2. Зависимость пьезоэлектрического заряда у состава Т-3 от механического напряжения

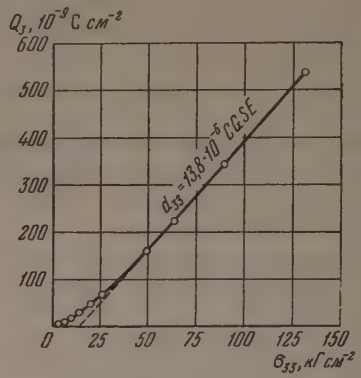


Рис. 3. Зависимость пьезоэлектрического заряда у состава Т-3 от механического напряжения

Возрастание в 3—4 раза пьезомодуля на втором линейном участке мы объясняем обратимыми изменениями доменной структуры микрокристаллов, происходящими при этих нагрузках.

Подтверждением этого предположения является тот факт, что после искусственного старения, заключающегося в том, что образцы значительное время выдерживаются при весьма большой нагрузке, которая вызы-

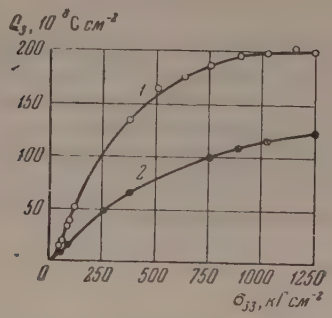


Рис. 4

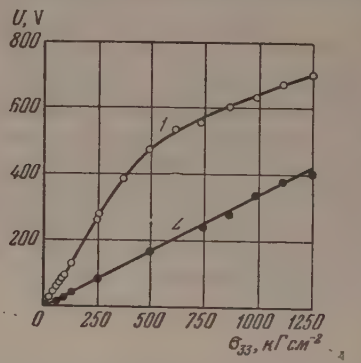


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость пьезоэлектрического заряда у состава Т-3 от механического напряжения до (*1*) и после (*2*) старения

Рис. 5. Зависимость напряжения, развиваемого пьезоэлементом из состава Т-3 от механического напряжения до (*1*) и после (*2*) старения при постоянной шунтирующей емкости $C_ш = 1600$ pF

вает необратимую реориентацию доменов (в нашем случае нагрузка ~1450 кГ см$^{-2}$, время нагружения ~ 46 час), происходит значительное снижение пьезомодуля на втором линейном участке, в нашем случае с $15 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-6}$, т. е. более чем в два раза, при сравнительно небольшом снижении начального пьезомодуля (с $4{,}8 \cdot 10^{-6}$ до $4{,}3 \cdot 10^{-6}$), вызванного общим уменьшением остаточной поляризации (рис. 4).

То обстоятельство, что эти составы обладают значительной нелинейностью диэлектрической проницаемости [1], позволяет думать, что зависимость развиваемого пьезоэлементом напряжения как функция механи-

ческого напряжения $U_з = f(\sigma_{зз})$ будет значительно линейнее, чем аналогичная зависимость пьезозаряда, так как изменения пьезомодуля в некоторой степени будут скомпенсированы изменением диэлектрической проницаемости $\left(U_з = 4\pi \cdot h \frac{d_{зз}}{\varepsilon} \sigma_{зз}\right.$, где h — толщина образца$\left.\right)$. Действительно, снятая экспериментально зависимость $U_з = f(\sigma_{зз})$ (при толщине образца 4 мм и постоянной шунтирующей емкости $C_ш = 1600$ pF (см. рис. 5)) подтвердила это предположение.

Выводы

1. Титанат бария с некоторыми добавками, такими, как SnO_2 или твердые растворы, содержащие станнат бария, имеет уменьшенные по сравнению с $BaTiO_3$ точку Кюри, спонтанную поляризацию и коэрцитивную силу и увеличенные модуль гибкости и коэффициент Пуассона, а это в свою очередь облегчает реориентацию доменов механическим напряжением.

2. Обратимые изменения доменной структуры при воздействии механического напряжения приводят к значительному увеличению пьезомодуля $d_{зз}$.

3. Можно предполагать, что при достаточно высоких частотах изменения доменной структуры не будет происходить, и связанные с ним эффекты не будут проявляться.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

Смоленский Г. А., Карамышев М. А., Розгачев К. И., ДАН СССР, 79, 53 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Г. М. КОВАЛЕНКО

ОБРАТНЫЙ ПЬЕЗОЭФФЕКТ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $BaTiO_3$ В СТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Введение

Из литературы [1] известно, что Вул, Робертс, Ржанов, Богданов и другие исследователи, наряду с прочими свойствами поликристаллического $BaTiO_3$, изучали его пьезоэлектрические свойства.

Результаты некоторых работ по исследованию пьезоэффекта в поликристаллическом $BaTiO_3$, выполненных в Физическом институте Академии наук СССР, были сообщены в докладах Вула и Богданова на настоящем Совещании.

Результаты исследования обратного пьезоэффекта в сегнетоэлектрических кристаллах фосфата калия (KH_2PO_4) изложены в работе Аркса и Бэнтла [2].

Представлялось интересным экспериментально изучить обратный пьезоэффект в поликристаллическом поляризованном титанате бария.

Целью настоящей работы было:

а) на поляризованных образцах поликристаллического титаната бария, изготовленного по стандартной технологии, установить характер зависимости величины деформации от напряженности постоянного электрического поля;

б) на тех же образцах установить характер зависимости величин амплитуды колебаний образцов от напряженности переменного электрического поля с частотой 50 Hz.

Объекты исследования

Измерения были проведены на 12 образцах, взятых из четырех партий. Образцы были изготовлены по технологии, принятой в лаборатории; все материалы были технические; смесь подвергалась размолу в шаровой мельнице в течение 50 час, затем массу сушили, прессовали, и образцы подвергались обжигу при 1380° в силитовой печи. После обжига образцы шлифовкой доводились до толщины 0,65 см. Диаметр образцов был равен 1 см. Электроды наносились методом вжигания серебра. Дополнительной обработкой получалась на электродах зеркальная поверхность. Напряженность постоянного электрического поля при поляризации образцов была 14 kV $см^{-1}$. Поляризация проводилась при комнатной температуре (20°) в течение 2 час. Все образцы после окончания поляризации хранились закороченными в течение нескольких суток (3—5), после чего производились измерения.

Методика измерений

Для измерения величины деформации образцов при приложении к ним напряжения был использован интерферометрический метод. Методика таких измерений на постоянном токе описана в книге М. Ф. Романовой [3], а для случая переменного электрического поля — в работах Томаса, Уоррена, Остерберга, Котляревского—Пумпера и Смита [4]. Измерения были выполнены на интерференционном компараторе фирмы Цейсс. Принцип работы с использованным компаратором тот же, что с интерферомет-

ром Майкельсона. Одним зеркалом была поверхность образца (зеркальная), расположенного на столике компаратора. Интерференционная картина получалась в воздушном клине, который можно было создавать при помощи специальных микрометрических винтов, позволяющих произвольно менять клин как по толщине, так и по положению в пространстве. Работая все время при определенном положении клина, можно было по смещению полос интерференции определять величину расширения и сжатия образцов при приложении к ним постоянного поля. Максимальные значения амплитуд колебания образцов в случае переменного поля отмечались по затемнению интерференционной картины. Все измерения были проведены с желтой линией спектра гелия, длина которой равна 5875,649 Å при 20° и 760 мм рт. ст.

Результаты измерений

Постоянное электрическое поле

Измерение величины обратного пьезоэффекта производилось при приложении к образцам возрастающего постоянного напряжения сначала при полярности, идентичной той, которая была при поляризации образца, а затем — при обратной. В первом случае наблюдалось расширение образцов, а во втором — сжатие.

На рис. 1 дана зависимость удлинения и сжатия образцов от напряженности электрического поля.

На всех образцах установлено, что в случае обратной полярности приложенного к образцу напряжения его сжатие продолжается только до определенной величины напряженности: при некоторых ее значениях наступает как бы полная деполяризация образцов, а при дальнейшем увеличении напряженности поля снова начинается удлинение образцов, т. е. поляризация в направлении, противоположном первичной поляризации. Среднее значение напряженностей поля, при которых начинается переполяризация образцов, всегда выше, чем среднее значение напряженностей поля, при которых наблюдается начало поляризации «свежих» образцов.

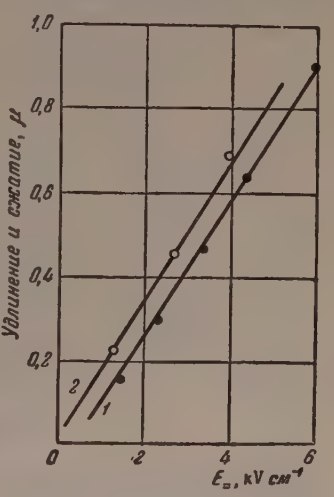


Рис. 1. Зависимость деформации $BaTiO_3$ от напряженности постоянного электрического поля: *1* — удлинение, *2* — сжатие

Из данных измерений можно было вычислить величину пьезомодуля d_{33} как для случая удлинения, так и для случая сжатия. В таблице даны для разных напряжений поля величины пьезомодуля одного из образцов

Зависимость пьезомодуля от напряженностей электрического поля для образца № 11 титаната бария

U, V		$d_{33} \cdot 10^8$, CGSE	
++*	+−	++	+−
1600	700	3,00	6,30
2500	1500	3,70	6,00
3200	2300	4,00	5,85
3850	2900	4,60	6,50

* ++ означает, что полярность приложенного напряжения такая же, как при поляризации, + — означает полярность обратную той, которая была при поляризации,

(№ 11). Величины пьезомодуля, полученные из измерений на баллистическом гальванометре при нагрузке 1 кг и 5 кг, были соответственно равными 5,2 и $5{,}7 \cdot 10^{-6}$ CGSE.

Следует отметить, что образцы при удлинении заметно сжимаются по радиусу.

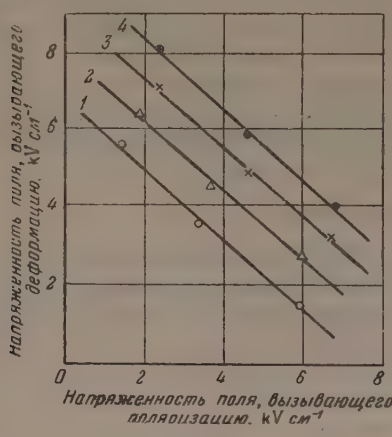


Рис. 2

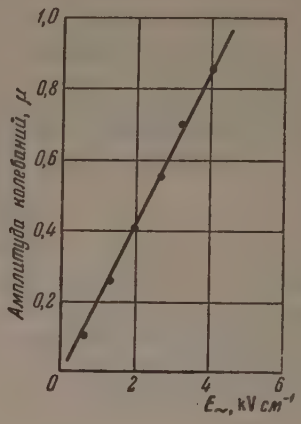


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость напряженности электрического поля, вызывающего данную величину деформации, от величины поляризующего поля: *1* — деформация $0{,}15 \cdot 10^{-4}$ см, *2* — $0{,}3 \cdot 10^{-4}$ см, *3* — $0{,}45 \cdot 10^{-4}$ см, *4* — $0{,}60 \cdot 10^{-4}$ см

Рис. 3. Зависимость величины амплитуды колебаний $BaTiO_3$ от напряженности переменного электрического поля

При измерениях замечено, что напряженность электрического поля, вызывающая определенную величину деформации, не остается постоянной, а зависит от величины напряженности поляризующего поля (рис. 2).

Переменное электрическое поле

На рис. 3 дана зависимость величин амплитуд колебаний образцов от напряженности электрического поля.

Выводы

1. В образцах из титаната бария величина деформации линейно зависит от напряженности поля.
2. В случае приложения к образцу переменного поля амплитуда колебаний растет прямо пропорционально первой степени напряженности приложенного поля.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Ржанов А. В., ЖЭТФ, **19**, 502 (1949); Roberts S., Phys. Rev., **71**, 890 (1947); Вул Б. М., Электричество, 3 (1946); Богданов С. В., см. настоящий номер журнала, стр. 390.
2. Arx A., Bantle N., Helv. Phys. Acta, **17**, 298 (1944).
3. Романова М. Ф., Интерференция света и ее применение.—ОНТИ, М.—Л., 1937.
4. Thomas H. A., Warren G. W., Phil. Mag., **5**, 32, 1125 (1928); Osterberg H., J. Opt. Soc. Am., **23**, 30 (1933); Котляревский Н. Л., Пумпер Е. Я., ЖТФ, **11**, 843 (1941); Smith D. H., Proc. Phys. Soc., **57**, 534 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

С. В. БОГДАНОВ и А. М. ТИМОНИН

К МЕТОДИКЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПЬЕЗОМОДУЛЯ ИЗ РАДИАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ДИСКА

Определение пьезомодуля d_{31} из радиальных колебаний диска методом резонанса и антирезонанса основано на том, что, решая совместно уравнение пьезоэлектрического преобразователя с уравнением движения плоского диска, колеблющегося по радиусу, удастся связать определяемые на опыте величины — размеры и плотность образца, частоты резонанса и антирезонанса, диэлектрическую проницаемость материала — с его пьезоэлектрическими и упругими постоянными (см., например, [1]):

$$k_R^2 \approx \frac{f_{1a} - f_{1r}}{f_{1r}} \left[\frac{k_1^2 - (1 - \sigma_{12})}{1 + \sigma_{12}} \right] = \frac{8\pi^2 d_{31}^2}{\varepsilon_{33}^T S_{11}^E (1 - \sigma_{12})} \qquad (1)$$

и

$$v = \frac{1}{\sqrt{S_{11}^E \rho (1 - \sigma_{12}^2)}} = \frac{2\pi R f_{1r}}{k_1}, \qquad (2)$$

где k_1 — первый (наименьший) корень трансцендентного уравнения, определяющего резонансную частоту:

$$\frac{\left(\frac{\omega R}{v}\right) \cdot J_0\left(\frac{\omega R}{v}\right)}{J_1\left(\frac{\omega R}{v}\right)} = 1 - \sigma_{12}, \qquad (3)$$

J_0, J_1 — фупкция Бесселя нулевого и первого порядка от аргумента $\left(\frac{\omega R}{v}\right)$, ω — круговая частота, R — радиус образца, k_R — коэффициент электромеханической связи при радиальных колебаниях, v — скорость звука в образце, S_{11}^E — модуль гибкости при поле, равном нулю, σ_{12} — коэффициент Пуассона, ε_{33}^T — диэлектрическая проницаемость свободного кристалла, f_{1r}, f_{1a} — соответственно первые резонансная и антирезонансная частоты при радиальных колебаниях, ρ — плотность.

Из уравнений (1), (2) и (3) можно определить d_{31}, S_{11}^E и v, если известен коэффициент Пуассона σ_{12}.

Так как обычно коэффициент Пуассона не известен и поэтому решить трансцендентное уравнение (3) для определения k_1 невозможно, то на практике в него подставляют некоторое среднее значение σ_{12} для данного типа материала и таким способом находят корень k_1 (например, по Мэзону, для титаната бария $\sigma_{12} = 0{,}27$ и $k_1 = 2{,}03$). Очевидно, что подобный метод не может претендовать на достаточную точность, поэтому при точных измерениях приходится находить коэффициент Пуассона каким-либо независимым способом.

В то же время эту трудность легко обойти, если измерить вторую резонансную частоту радиальных колебаний диска f_{2r}. Этой частоте будет соответствовать второй корень уравнения (3):

$$k_2 = \frac{2\pi f_{2r}}{v},$$

таким образом, должно иметь место равенство:

$$\frac{1}{v} = \frac{k_1}{2\pi R f_{1r}} = \frac{k_2}{2\pi R f_{2r}}, \tag{4}$$

которое дает возможность графически найти коэффициент Пуассона и скорость звука в образце. Для этого обозначим

$$\varphi_1(\sigma_{12}) = \frac{k_1(\sigma_{12})}{2\pi R f_{1r}}, \quad \varphi_2(\sigma_{12}) = \frac{k_2(\sigma_{12})}{2\pi R f_{2r}}.$$

При некотором значении коэффициента Пуассона $\sigma_{12} = \sigma_{12}^{\text{нет}}$ (коэффициент Пуассона материала) будет соблюдаться равенство

$$\varphi_1(\sigma_{12}^{\text{ист}}) = \varphi_2(\sigma_{12}^{\text{ист}}) = \frac{1}{v}.$$

Для нахождения $\sigma_{12}^{\text{ист}}$ поступаем следующим образом: задавая различные значения k_1 и k_2, по уравнению (3) находим соответствующие им σ_{12}, а затем строим зависимости $\varphi_1 = \varphi_1(\sigma_{12})$, $\varphi_2 = \varphi_2(\sigma_{12})$ и находим точку их пересечения, которая и определит $1/v$ и σ_{12} материала.

Осуществление этого метода показало, что в пределах $0{,}2 \leqslant \sigma_{12} \leqslant 0{,}35$ зависимости k_1 и k_2 от σ_{12} практически линейны:

$$\left.\begin{aligned} k_1 &= 1{,}86 + 0{,}633\,\sigma_{12}, \\ k_2 &= 5{,}33 + 0{,}2\,\sigma_{12}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Воспользовавшись соотношением (4), из равенств (5) находим:

$$\sigma_{12} = \frac{5{,}33 f_{1r} - 1{,}86 f_{2r}}{0{,}633 f_{2r} - 0{,}2 f_{1r}}. \tag{6}$$

Зная σ_{12}, находим k_1, а затем v, S_{11}^E, k_R и d_{31}. Таким образом, произведя на той же установке одно дополнительное измерение — определение f_{2r},— оказывается, можно с достаточной для практики точностью найти коэффициент Пуассона, а затем и пьезомодуль d_{31}.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Мэзон У., Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультраакустике.— ИЛ., М., 1952.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. С. КОСМАН и З. А. ШАМРО

ПИРОЭФФЕКТ И ПЬЕЗОЭФФЕКТ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТИТАНАТЕ БАРИЯ

В настоящей работе исследовался пироэффект в поликристаллических образцах титаната бария и его связь с пьезоэффектом. При нагревании неполяризованных, а следовательно, и не обладающих пьезоэффектом образцов титаната бария на их обкладках не возникает никакой разности потенциалов. После поляризации образцов и появления в них пьезоэффекта одновременно возникает и пироэффект. Если такой, подвергнутый поляризации, образец нагревается, то на его электродах возникает разность потенциалов, а если его электроды закоротить через гальванометр, то в цепи потечет ток.

На рис. 1 приведены результаты одного из таких опытов. Образец титаната бария поляризовался в течение 5 мин (кривая *1*) полем напряженностью 1600 V мм$^{-1}$ при температуре 20°, после чего он закорачивался через гальванометр. Непосредственно после поляризации в цепи можно было обнаружить ток и при постоянной температуре образца, но этот ток довольно скоро (минут через 30) становился неизмеримо мал. После этого измерялся статический пьезомодуль образца (в данном примере он оказался равным $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ CGSE-единиц). Затем включалась печь, в которой нагревался образец. На рис. 1 по оси абсцисс фактически откладываются одновременно две переменные: время нагревания и температура, но для подсчета полного заряда, протекшего по цепи, удобнее откладывать по этой оси время; соответствующие же температуры отмечаются лишь в некоторых точках. Как видно из приведенного рисунка, на кривых зависимости силы тока от времени нагревания видны два максимума: первый, довольно расплывчатый, но все же значительно более резкий, чем на кривых зависимости ε от температуры, связан с переходом решетки титаната из орторомбической модификации в тетрагональную, и второй, очень резкий, при температуре 120°, т. е. в точке Кюри, при переходе в кубическую модификацию. При охлаждении до комнатной температуры никакого тока в цепи не возникало, и пьезомодуль, измеренный при комнатной температуре, оказывался равным нулю. После этого образец снова был подвергнут поляризации тем же полем и при той же температуре в течение 30 мин (кривая *2*) вместо 5. Пьезомодуль образца после этого оказался равным $1{,}56 \cdot 10^{-6}$ CGSE-единиц. При нагревании была получена кривая *2*. Количество электричества, отданное после первой поляризации, оказалось равным $1{,}52 \cdot 10^{-5}$ C, а после второй $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ C, т. е. пропорциональным начальному пьезомодулю. Если подвергнутый поляризации образец нагревать до температуры, более низкой, чем температура Кюри, и затем охлаждать, то в цепи протекает пироток как при нагревании, так и при охлаждении; количество электричества, протекшее по цепи при нагревании, равно по величине и противоположно по знаку заряду, протекшему при охлаждении. Такая обратимость наблюдается для всех циклов нагрева—охлаждения, начиная со второго. При первом же нагревании наблюдается некоторая потеря заряда при переходе в орторомбическую модификацию.

Большинство исследовавшихся образцов поляризовалось при повышенных температурах, несколько ниже точки Кюри. Основное достоинство такой «горячей» поляризации — резкое сокращение времени, нужного для достижения максимального пьезомодуля: вместо затраты часов на поляризацию при комнатной температуре время поляризации сокращается до 3—5 мин, и напряженность поля несколько уменьшается. Более длительная поляризация уже не увеличивает модуля, но приводит к некоторым качественным его изменениям и накоплению больших абсорбционных зарядов, не связанных с сегнетоэлектрическими свойствами.

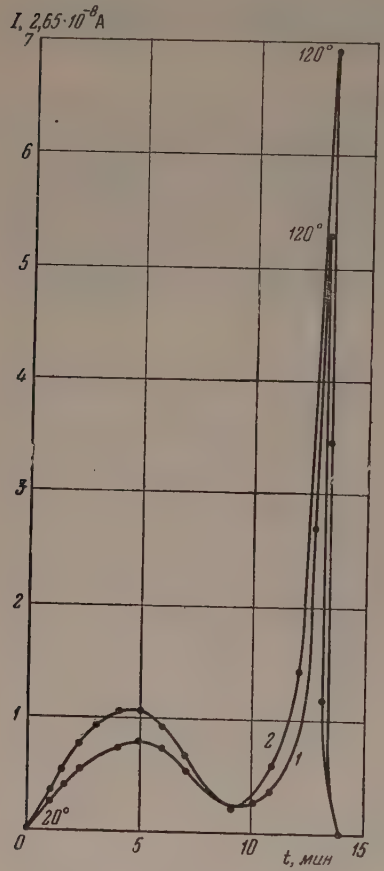


Рис. 1

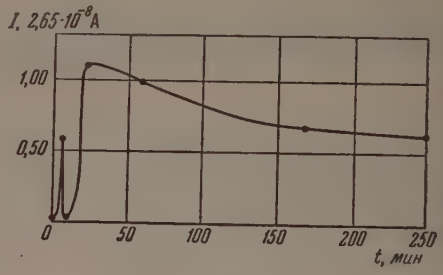


Рис. 2

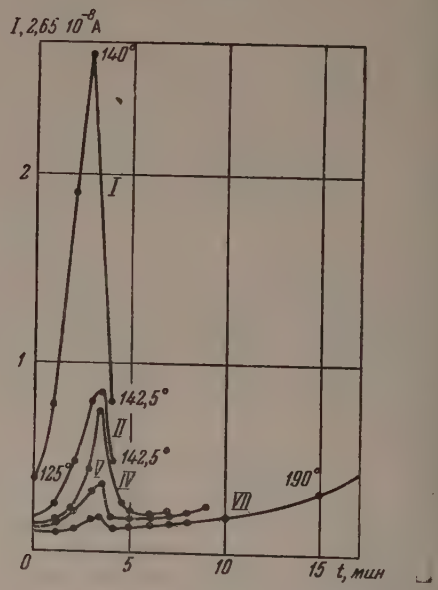


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость силы тока, возникающего при нагревании (кривые пиротока) поляризованного при 20° и $E_{пол}$ = 1600 V мм$^{-1}$ образца титаната бария, от времени нагревания: *1* — $t_{пол}$ = 5 мин, *2* — $t_{пол}$ = 30 мин

Рис. 2. Кривая пиротока для титаната бария, поляризованного при 110° и $E_{пол}$ = 1000 V мм$^{-1}$ в течение 180 мин

Рис. 3. Кривые пиротока при последовательной температурной деполяризации образца, заполяризованного при 125°, $E_{пол}$ = 1000 V мм$^{-1}$ и $t_{пол}$ = 30 мин. Режим деполяризации для разных кривых приведен в таблице

На рис. 2 приведен пример, показывающий, какой величины могут достигать эти абсорбционные заряды. На этом рисунке приведена кривая деполяризации образца, поляризованного при температуре 110° (точка Кюри равна 120°) полем в 1000 V мм$^{-1}$ в течение 3 час. Как видно из этого

рисунка, количество электричества, отданное при прохождении точки Кюри (первый резкий максимум), много меньше количества электричества, отданного при более высоких температурах и связанного уже только с абсорбционными процессами.

Одно из качественных изменений, возникающих при длительной горячей поляризации, иллюстрируется таблицей и рис. 3. Образец с примесью свинца, точка Кюри у которого была равна 140°, поляризовался полем 1000 V мм$^{-1}$ при температуре 125° в течение 30 мин. Модуль, измеренный после этого при комнатной температуре, оказался равным $3{,}5 \cdot 10^{-6}$. Далее образец нагревался до температуры, превышающей точку Кюри, причем снимались кривые пиротока, приведенные на рис. 3, затем образец охлаждался до комнатной температуры и определялся его остаточный пьезомодуль. В отличие от поляризации в мягких режимах остаточный модуль при этом не был равен нулю. Образец снова прогревался до температуры, превышающей точку Кюри, и затем охлаждался. Данные, характеризующие эти циклы, приведены в таблице. В первом столбце таблицы приведен порядковый номер прогревания, во втором — время нахождения образца при температуре, превышающей точку Кюри, в третьем — максимальная температура образца и в четвертом — остаточный модуль.

№ нагрева	Длительность нахождения при t выше точки Кюри, мин	t_{max}, °C	$d_{ост}$, 10^{-6} CGSE
1	4	143	1,2
2	4	143	0,9
3	4	143	0,85
4	7	152	0,52
5	9	161	0,35
6	11	165	0,30
7	23	190	0,22
8	33	190	0,22

На рис. 3 приведены кривые пиротока для первого, второго, четвертого, пятого и седьмого циклов. Как видно из этих данных, даже длительное прогревание до 190° после такой, сравнительно жесткой, поляризации уже не смогло полностью деполяризовать образец.

Более длительная поляризация привела бы к возникновению еще более прочно закрепленных составляющих пьезомодуля, но слишком большие абсорбционные токи сделали бы менее характерными кривые пиротока.

Качественное изменение пьезоэлектрических свойств при увеличении жесткости режима поляризации сказывается и на температурной зависимости пьезомодуля. Например, для одного из образцов после поляризации полем в 1000 V мм$^{-1}$ в течение 5 мин при температуре 130° (точка Кюри равна 140°) пьезомодуль при комнатной температуре был равен $3{,}3 \cdot 10^{-6}$, а при 130° $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ CGSE; после дополнительной поляризации в тех же условиях в течение 90 мин пьезомодуль при комнатной температуре стал равен $3{,}2 \cdot 10^{-6}$, а при 130° уменьшился до $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ CGSE. Такое сильное изменение величины модуля и аномальная температурная его зависимость связаны с изменениями свойств титаната бария, вызванными воздействием сильных полей при высоких температурах и более подробно исследовавшихся в диссертации Н. И. Шефера.

Ленинградский гос. педагогический
институт им. А. И. Герцена

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. А. ИСУПОВ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ НИОБАТОВ И ТАНТАЛАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Диэлектрические свойства ниобатов и танталатов двухвалентных металлов в отличие от титанатов, цирконатов и станнатов исследованы незначительно. Вместе с тем, первые работы по изучению этих соединений (Вайпер и Вентворт [1], Джефф и Кук [2, 3], Гудмен [4], Ширане и Пепинский [5], Смоленский и Аграновская [6]) показали, что некоторые из ниобатов и танталатов отличаются высокой диэлектрической проницаемостью, а $PbNb_2O_6$, $PbTa_2O_6$ и $Cd_2Nb_2O_7$ являются сегнетоэлектриками. Поэтому исследование диэлектрических свойств ниобатов и танталатов двухвалентных металлов представляет значительный интерес и является целью данной работы.

Для изготовления образцов использовались пятиокись ниобия и пятиокись тантала, полученные окислением металлических ниобия и тантала, углекислые соли кальция, стронция, бария и кадмия, а также PbO. Пятиокись ниобия содержала до 1% примесей, пятиокись тантала — до 2%. Nb_2O_5, $CaCO_3$ и $CdCO_3$ были марки «Ч», PbO, $BaCO_3$ и $SrCO_3$—марки «ЧДА».

Образцы синтезировались керамическим способом: тонкоизмельченные исходные материалы брикетировались и обжигались, далее снова измельчались и из них прессовались образцы, которые подвергались окончательному обжигу. Обжиг образцов с летучими окислами PbO и CdO проводился в закрытых тиглях, на дне которых находился порошок PbO или $CdCO_3$. Большинство образцов имело открытую пористость не более 0,5%.

В табл. 1 и 2 приводятся диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь, измеренные при комнатной температуре на частоте 1 kHz, и температурный коэффициент диэлектрической проницаемости при частоте 1 MHz в интервале температур 30÷70°. Там же приведены имеющиеся в литературе данные по структурам.

Кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости снимались при частоте 500 kHz в слабых полях, кроме твердых растворов II рода, для которых измерения проводились при частоте 150 kHz.

Из табл. 1 и 2 видно, что ниобаты и танталаты двухвалентных металлов отличаются высокой диэлектрической проницаемостью и отрицательным температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости $TK\varepsilon$. Исключение составляют метаниобат, метатанталат и пироniобат кальция.

Из ниобатов (табл. 1) наибольшей диэлектрической проницаемостью обладают: открытый Гудменом сегнетоэлектрический метаниобат свинца ($\varepsilon = 280$, $\theta = 570°$), открытый Джеффом и Куком сегнетоэлектрический пироniобат кадмия ($\varepsilon = 500 \div 580$, $\theta = -90°$), метаниобат кадмия ($\varepsilon = 90$) и пироniобат свинца ($\varepsilon = 144$).

Из танталатов (табл. 2) наибольшей диэлектрической проницаемостью обладают: метатанталат стронция ($\varepsilon = 100 \div 115$), метатанталат бария, обожженный при температурах более 1500° ($\varepsilon = 132$), открытый Смоленским и Аграновской сегнетоэлектрический метатанталат свинца ($\varepsilon = 310$), пиротанталаты: кадмия ($\varepsilon = 72 \div 82$), стронция ($\varepsilon = 110 \div 120$) и свинца ($\varepsilon = 100 \div 114$).

Таблица 1

Диэлектрические свойства и структура ниобатов

Химическая формула	Структура и параметры решетки	ε (t=20°, f=1 kHz)	ТК ε (30÷70°, $\alpha \cdot 10^6$ град$^{-1}$)	tg δ (1 kHz, 20°)
$CaNb_2O_6$		20	100÷160	0,002
$CdNb_2O_6$		90	—2000	0,011
$SrNb_2O_6$		44	—	0,08
$PbNb_2O_6$	Орторомбическая элементарная ячейка, содержащая 20 молекул	280 (по Гудмену)	Большой положительный (сегнетоэл. область) θ=570°	
$BaNb_2O_6$		40	—90	0,0023
$Ca_2Nb_2O_7$	Сложная структура, не относящаяся к типу пирохлора	31	270	0,009
$Cd_2Nb_2O_7$	Структура типа пирохлора, a=10,372 Å	500÷580	Большой отрицательный θ= —90°	0,014
$Sr_2Nb_2O_7$		60	—360	0,010
$Pb_2Nb_2O_7$	Ромбоэдрически искаженная структура типа пирохлора, a=10,675 Å, α=88°50′	144	—1500	0,0003
$Ba_2Nb_2O_7$		45	—160	0,0018

Таблица 2

Диэлектрические свойства и структура танталатов

Химическая формула	Структура и параметры решетки	ε (t=20°, f=1 kHz)	ТК ε (30÷70°, $\alpha \cdot 10^6$ град$^{-1}$)	tg δ (1 kHz, 20°)
$CaTa_2O_6$		24÷25	10÷180	0,03
$CdTa_2O_6$		60	—510	0,16
$SrTa_2O_6$		100÷115	—1100	0,007
$PbTa_2O_6$		310÷400	Большой положительный (сегнетоэл. область), θ=240°	0,022
$BaTa_2O_7$		132	—1600	0,003
$Ca_2Ta_2O_7$	Структура типа пирохлора	45	—430	0,0009
$Cd_2Ta_2O_7$	Структура типа пирохлора a=10,376 Å	72÷82	—1000	0,07
$Sr_2Ta_2O_7$		120	Большой отрицательный	0,0007
$Pb_2Ta_2O_7$	Ромбоэдрически искаженная структура типа пирохлора, a=10,700 Å, α=88°,25′	100÷114	—340	0,006
$Ba_2Ta_2O_7$		46÷50	—460	0,0007

Таблица 3

Диэлектрические свойства некоторых составов

Состав	ε	tg δ	Состав	ε	tg δ
$La_2O_3 . 2TiO_2$	46÷55	0,012÷0,014	$Nb_2O_5 . TiO_2$	132	0,036
$La_2O_3 . 2ZrO_2$	25	0,18	$Nb_2O_5 . ZrO_2$	100	0,032
$La_2O_3 . 2SnO_2$	16,6	0,13	$Nb_2O_5 . SnO_2$	280	0,27
$La_2O_3 . Nb_2O_5$	23,6	0,04	$3CaO . Al_2O_3 . 3TiO_2$	112	0,001

Наряду с этим были изучены ε и tg δ при комнатной температуре и частоте 1 kHz для других составов (табл. 3). Но возможно, что не все эти составы образуют химические соединения.

Изучение ниобатов и танталатов в широком интервале температур показало, в частности, что диэлектрическая проницаемость метатанталата свинца при повышении температуры увеличивается и достигает максимума

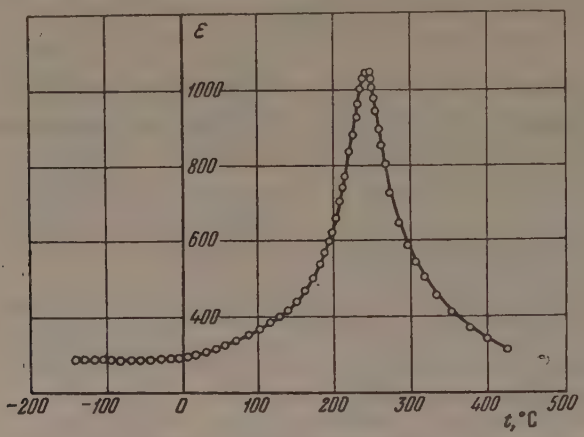


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости метатанталата свинца от температуры

при 240° (рис. 1). Ниже максимума наблюдаются петли диэлектрического гистерезиса, что подтверждает существование сегнетоэлектрических свойств у метатанталата свинца.

Диэлектрическая проницаемость пиротанталата стронция (рис. 2) увеличивается при охлаждении и достигает максимума при температуре,

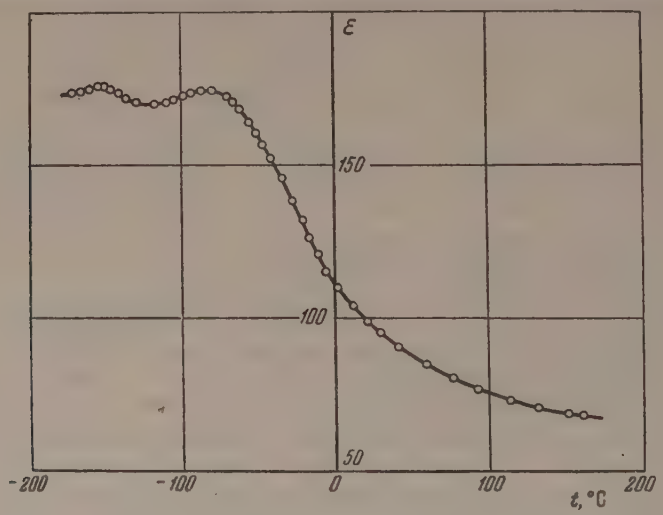


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости пиротанталата стронция от температуры

которая для различных образцов колеблется в интервале —55÷—84°. Ниже максимума наблюдаются петли гистерезиса, и, таким образом, пиротанталат стронция является сегнетоэлектриком. Наблюдается также второй максимум ε при температурах в интервале —150÷—190°. Вероятно, он соответствует низкотемпературному фазовому переходу.

Диэлектрическая проницаемость метатанталатов стронция и бария, пирониобата стронция и пиротанталата кальция с понижением темпера-

туры плавно увеличивается и вплоть до температуры жидкого азота не показывает никаких аномалий. У метаниобата кадмия при —155° наблюдается пологий максимум ε и вблизи этой же температуры — острый максимум tg δ, положение которого зависит от частоты, на которой проводятся измерения, что указывает на релаксационный характер явления.

Итак, среди ниобатов и танталатов двухвалентных металлов известно четыре сегнетоэлектрика: метаниобат и метатанталат свинца, пироniобат кадмия и пиротанталат стронция. Все они почти не изучены, кроме пироniобата кадмия. Пироniобат кадмия, как известно, кристаллизуется в структуре типа пирохлора, в которой кислородные октаэдры, с ионами ниобия внутри, соединены между собой углами. В этой же структуре кристаллизуются пироniобат свинца и пиротанталаты кадмия, свинца и кальция. Пироniобат кальция кристаллизуется в другой, более сложной структуре. Интересно, что пироniобат свинца со структурой пирохлора сегнетоэлектриком все же не является, тогда как в структуре перовскита титанат свинца обладает наивысшей точкой Кюри. Хотя диэлектрическая проницаемость пироniобата свинца и проходит через пологий максимум при 14° К (согласно Хулму [7] и Ширане, а также Пепинскому [5]), по петель гистерезиса ниже этого максимума не наблюдается. Как показали Йона, Ширане и Пепинский [8], замена в пироniобате кадмия ионов кадмия на ионы свинца приводит к понижению точки Кюри. Точно так же точка Кюри понижается при замене ионов ниобия на ионы тантала и ионов кадмия на ионы кальция.

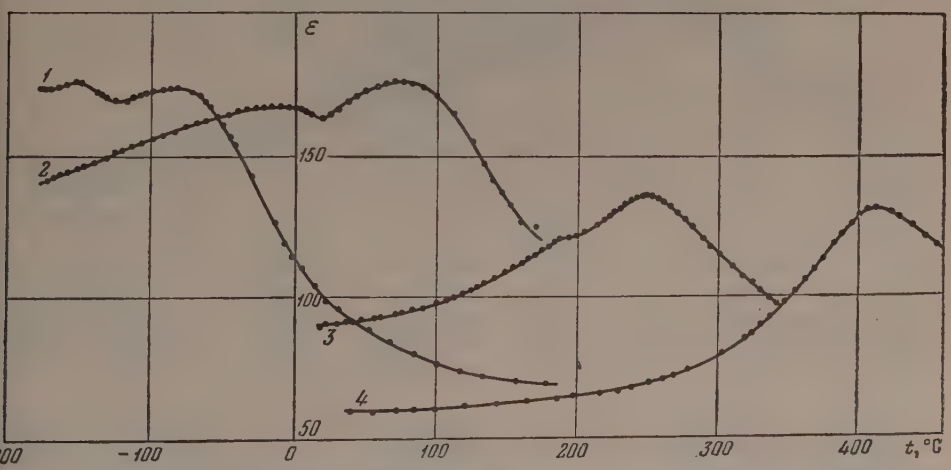


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов пироniобата стронция в пиротанталате стронция от температуры: *1* — $Sr_2Ta_2O_7$, *2* — $Sr_2(Ta_{0,95}, Nb_{0,05})_2O_7$, *3* — $Sr_2(Ta_{0,9}, Nb_{0,1})_2O_7$, *4* — $Sr_2(Ta_{0,8}\ Nb_{0,2})_2O_7$

Представляло интерес изучить влияние замены ионов в пиротанталате стронция. Нами были изучены твердые растворы: $Sr_2Ta_2O_7$—$Sr_2Nb_2O_7$, $Sr_2Ta_2O_7$—$Ba_2Ta_2O_7$ и $Sr_2Ta_2O_7$—$Ca_2Ta_2O_7$.

Рентгенографическое изучение образования твердых растворов пока не проводилось, но отчетливый сдвиг точки Кюри позволяет сделать предположение об образовании твердых растворов в ограниченном интервале концентраций.

Поскольку точка Кюри в случае пироniобата кадмия понижается при замене ионов ниобия на ионы тантала, можно было ожидать, что для случая пиротанталата стронция точка Кюри будет повышаться при замене ионов тантала на ионы ниобия.

Как видно из рис. 3, где представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов $Sr_2Ta_2O_7$—$Sr_2Nb_2O_7$, это предположение подтвердилось.

Точка Кюри повышается приблизительно на 32° на 1 %мол $Sr_2Nb_2O_7$ (см. рис. 6). Такое повышение точки Кюри при одинаковых радиусах ионов Nb^{5+} и Ta^{5+} можно объяснить изменением характера связей и бо́льшей поляризуемостью иона Nb^{5+} по сравнению с ионом Ta^{5+}. При 20 %мол изменение точки Кюри отклоняется от линейной зависимости, что может быть связано с прекращением образования твердых растворов. При увеличении содержания $Sr_2Nb_2O_7$ низкотемпературный фазовый переход также сдвигается в сторону высоких температур.

Следует отметить, что, как показали наши измерения, в керамических образцах $(Cd, Sr)_2Nb_2O_7$ (при содержании 5÷25 %мол $Sr_2Nb_2O_7$) точка Кюри понижается с увеличением концентрации пирониобата стронция.

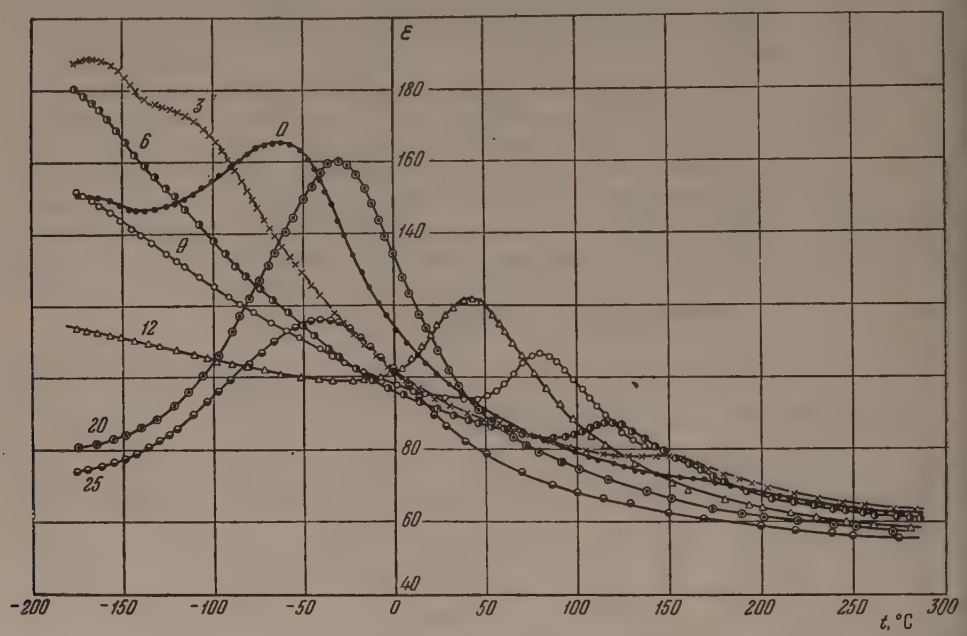


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов пиротанталата бария в пиротанталате стронция от температуры. Цифры у кривых обозначают содержание пиротанталата бария (%мол)

Таким образом, введение пирониобата стронция в пиротанталат стронция и пирониобат кадмия соответственно смещает их точки Кюри в противоположные стороны.

Как известно, точка Кюри твердых растворов $(Ba,Sr)TiO_3$ и $(Ba,Ca)TiO_3$ повышается при увеличении концентрации бария и понижается при увеличении содержания стронция и кальция. Можно было ожидать, что такие же явления будут наблюдаться и в твердых растворах на основе пиротанталата стронция.

Однако, как показали измерения, точка Кюри θ_1 твердых растворов $(Sr,Ba)_2Ta_2O_7$ по мере увеличения содержания $Ba_2Ta_2O_7$ понижается (рис. 4 и 6). Наряду с этим при уже малом содержании $Ba_2Ta_2O_7$ при температуре ~165° на кривой $\varepsilon = f(t)$ появляется небольшой перегиб. С повышением концентрации пиротанталата бария он превращается в максимум, который возрастает, одновременно смещаясь в сторону низких температур по линейному закону. Однако при содержании пиротанталата бария более 20%мол наступает отклонение от линейного закона. Это связано, по-видимому, с тем, что интервал растворимости близок к 20 %мол и при большей концентрации получается гетерогенная смесь. При температурах ниже этого максимума, но выше θ_1, гистерезисных петель не наблюдается. По-видимому, эти максимумы наблюдаются в точках несегнето-

электрических фазовых переходов, которые приводят к искажению структуры из-за большого размера ионов бария. Вероятно, эти фазовые переходы подобны переходам в твердых растворах $CaTiO_3$—$SrTiO_3$, однако возможность релаксационного происхождения максимумов ε в системе, $(Sr,Ba)_2Ta_2O_7$ пока что не исключена.

Иона, Ширане и Пепинский [8] показали, что при замене в пирониобате кадмия ионов кадмия на ионы кальция точка Кюри понижается. Как видно

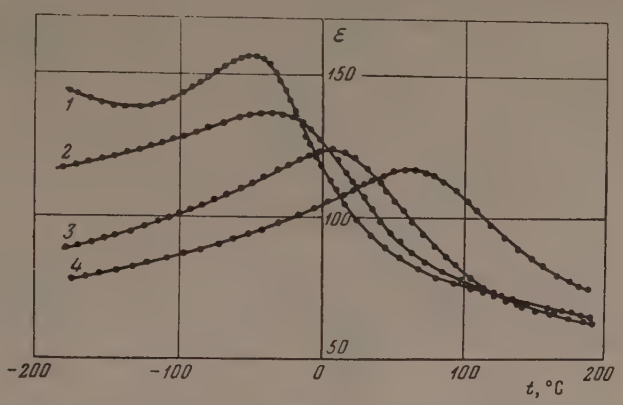


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов пиротанталата кальция в пиротанталате стронция от температуры: *1* — $Sr_2Ta_2O_7$, *2* — $(Sr_{0,97}, Ca_{0,03})_2Ta_2O_7$, *3* — $(Sr_{0,94}, Ca_{0,06})_2Ta_2O_7$, *4* — $(Sr_{0,91}, Ca_{0,09})_2Ta_2O_7$

из рис. 5 и 6, в случае пиротанталата стронция замена ионов стронция на ионы кальция приводит к повышению точки Кюри.

Таким образом, в твердых растворах на основе пиротанталата стронция при замене ионов стронция на большие ионы бария с большей электронной поляризуемостью и на меньшие ионы кальция с меньшей поляризуемостью температуры переходов изменяются совершенно иначе, чем в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. Представляет интерес дальнейшее исследование твердых растворов на основе пиротанталата стронция и, особенно, тщательное изучение их структуры и ее изменений в точках фазовых переходов.

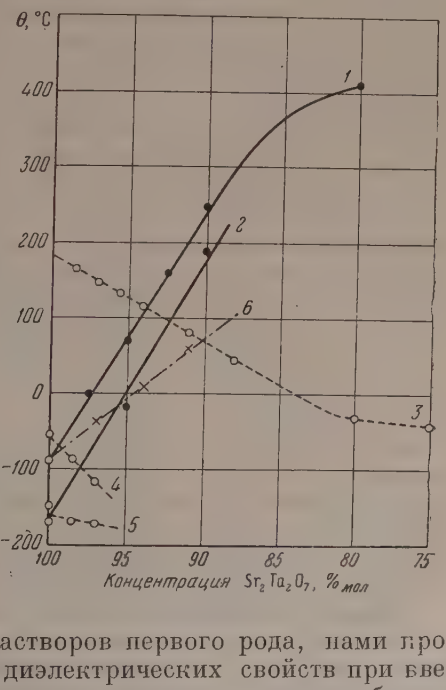


Рис. 6. Зависимость температуры фазовых переходов в твердых растворах на основе пиротанталата стронция от концентрации $Sr_2Ta_2O_7$: *1* и *2* — система $Sr_2(Ta,Nb)_2O_7$, *4* и *5* — система $(Sr, Ba)_2Ta_2O_7$, *6* — система $(Sr,Ca)_2Ta_2O$

Наряду с исследованием твердых растворов первого рода, нами проводится работа по изучению изменения диэлектрических свойств при введении ниобатов и танталатов двухвалентных металлов в титанат бария. В этом случае могут образовываться твердые растворы второго рода —

твердые растворы вычитания. Приведем данные по системам $BaTiO_3$ — $Ba_{0,5}TaO_3$ и $BaTiO_3$ — $BaTaO_{3,5}$. В этих системах в результате образования твердых растворов вычитания получается дефектная структура типа перовскита. Как видно из рис. 7, температура максимума ε при увеличении содержания $Ba_{0,5}TaO_3$ резко снижается. Вместе с тем умень-

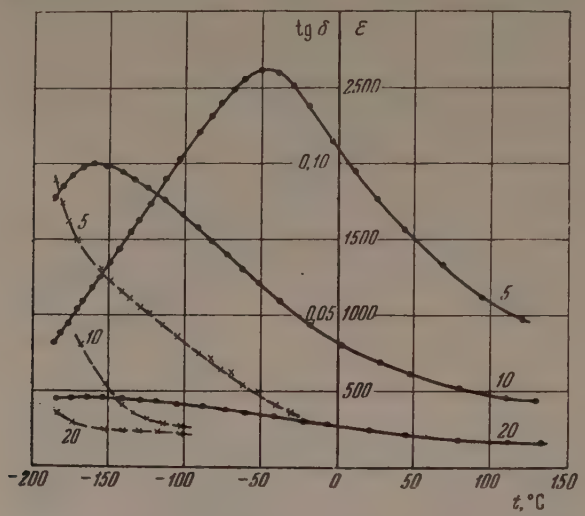


Рис. 7. Зависимость диэлектрической проницаемости (сплошные кривые) и tg δ (пунктирные кривые) твердых растворов $BaTiO_3$ — $Ba_{0,5}TaO_3$ от температуры. Цифры у кривых обозначают содержание второго компонента (% мол)

шается и само значение ε. По-видимому, при введении $Ba_{0,5}TaO_3$ в $BaTiO_3$ ионы кислорода остаются на своих местах, ионы тантала становятся на место ионов титана и два иона бария как бы замещаются одной «дыркой» и одним ионом бария. Можно думать, что образование твердого раствора в данном случае аналогично образованию твердого раствора в случае $NaNbO_3$—$CdNb_2O_6$, которое изучалось Льюисом и Уайтом [9].

При введении в титанат бария $BaTaO_{3,5}$ также понижаются и температуры максимумов ε, и величины ε (рис. 8).

Возможно, что в дальнейшем твердые растворы ниобатов и танталатов бария найдут применение в технике.

Кроме ниобатов и танталатов двухвалентных металлов и их твердых растворов, нами были изучены поликристаллические образцы твердых растворов $Na(Nb,Ta)O_3$. Для их изготовления использовались Nb_2O_5 и Ta_2O_5, полученные тем же способом, как и для предыдущих образцов, и Na_2CO_3 марки «Ч».

Как видно из рис. 9, $NaTaO_3$ не показывает никаких диэлектрических аномалий в интервале температур от —180 до 420°, причем его ε плавно повышается с понижением температуры. Небольшое повышение ε при высоких температурах, по-видимому, связано с увеличением электронной проводимости. Точно так же для $NaTaO_3$ не наблюдалось никаких аномалий в зависимости $\Delta l/l$ от температуры в интервале от —180 до 510°.

Пик ε у $NaNbO_3$ не был достигнут из-за сильного увеличения проводимости. При замещении Nb на Ta пик ε, наблюдаемый у $NaNbO_3$ при 360°, смещается к более низким температурам. У $NaNb_{0,75}Ta_{0,25}O_3$ и $NaNb_{0,5}Ta_{0,5}O_3$ при комнатной температуре петли гистерезиса отсутствуют, у $NaNb_{0,25}Ta_{0,75}O_3$ при температуре жидкого азота наблюдается гистерезисная петля.

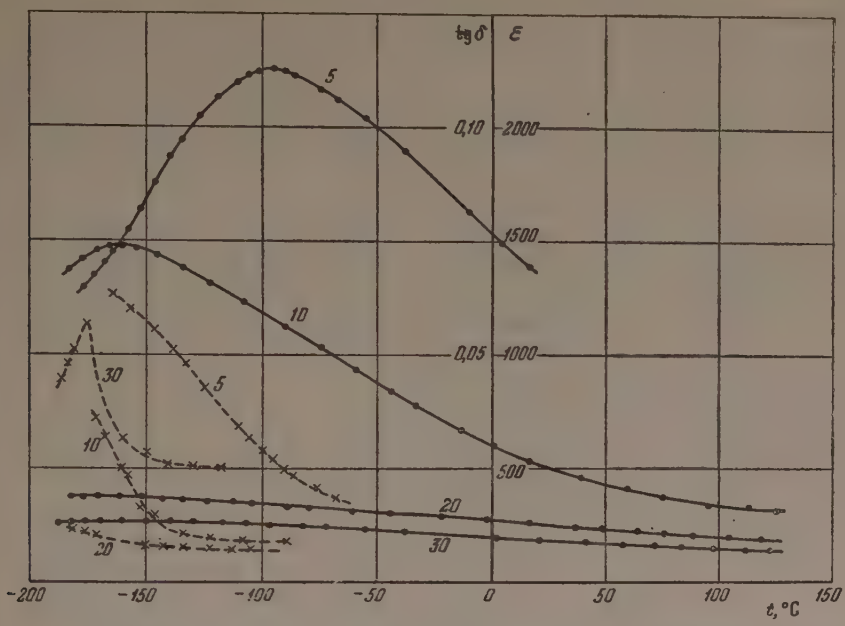


Рис. 8. То же, что на рис. 7, но для $BaTiO_3$--$BaTaO_{3,5}$. Цифры у кривых обозначают содержание второго компонента (%мол)

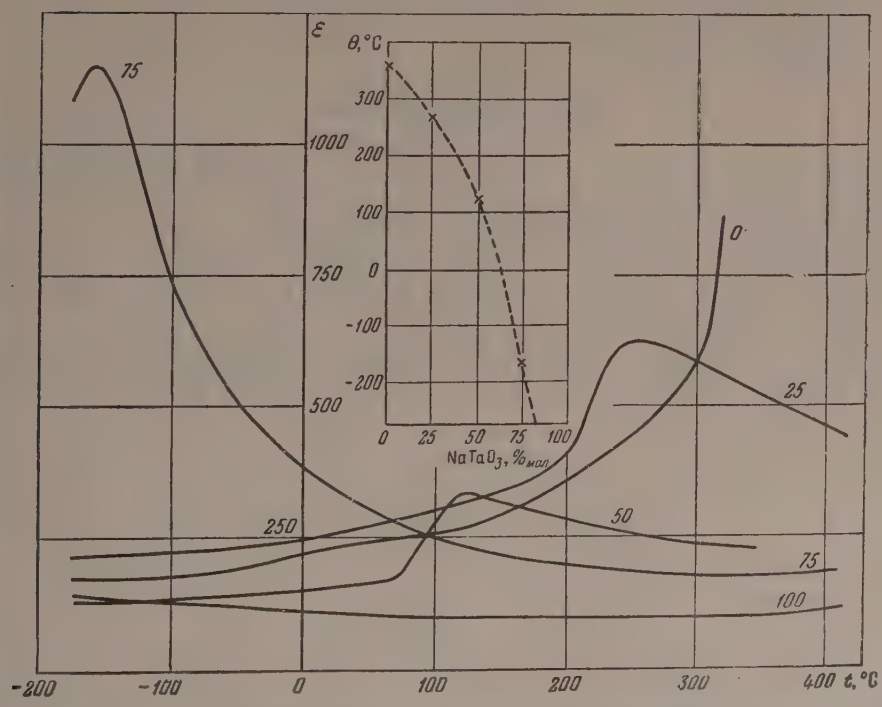


Рис. 9. Зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов $Na(Nb,Ta)O_3$ от температуры при частоте 500 kHz. Цифры у кривых означают содержание $NaTaO_3$ (%мол). Внутри рисунка отдельно дана зависимость точки Кюри от концентрации $NaTaO_3$

Зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла $NaNbO_3$ от температуры была изучена Кроссом и Никольсоном в широком интервале температур [10]. Как можно видеть из приведенного ими графика $\varepsilon = f(t)$, в точке верхнего перехода (~640°) максимума ε не наблюдается, но скачком изменяется температурный коэффициент диэлектрической проницаемости. При последующем охлаждении диэлектрическая проницаемость растет, но при температуре второго перехода (~480°) скачкообразно падает на малую величину, после чего возрастание продолжается и только при нижнем фазовом переходе (~360°) наблюдается резкий пик ε, подобный пику диэлектрической проницаемости $PbZrO_3$ при 230°.

Аномалии ε и T_ε в точках двух верхних переходов $NaNbO_3$ аналогичны аномалиям, которые наблюдаются в твердых растворах $(Ca,Sr)TiO_3$. Это дает основание предполагать, что высокотемпературные переходы $NaNbO_3$ являются «кристаллохимическими». Тогда $NaNbO_3$ является антисегнетоэлектриком только ниже 360°.

Но, если эта точка зрения справедлива, то, как следует из рис. 9, $NaTaO_3$ не является ни сегнетоэлектриком, ни антисегнетоэлектриком. Переход же при 475° является «кристаллохимическим».

Подводя итоги, можно сказать, что изучение ниобатов и танталатов и их твердых растворов может представлять и научный и технический интерес. В частности, метаниобат и метатанталат свинца и твердые растворы на их основе благодаря своим высоким точкам Кюри могут найти применение для пьезопреобразователей, работающих при повышенных и высоких температурах.

В заключение хочу выразить свою глубокую благодарность Г. А. Смоленскому за руководство работой.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Wainer E., Wentworth Ch., J. Am. Cer. Soc., 35, 207 (1952); 35, 207 (1952).
2. Cook W. R., Jaffe H., Phys. Rev., 88, 1426 (1952).
3. Cook W. R. Jaffe H., Phys. Rev., 89, 129 (1953).
4. Goodman G., J. Am. Cer. Soc., 36, 368 (1953).
5. Shirane G., Pepinsky R., Phys. Rev., 92, 504 (1953).
6. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., ДАН СССР, 97, 237 (1954).
7. Hulm J. K., Phys. Rev., 92, 504 (1953).
8. Jona F., Shirane G., Pepinsky R., Phys. Rev., 98, 903 (1955).
9. Lewis B., White E. A. D., Acta Cryst., 8, 849 (1955).
10. Cross L. E., Nicholson B. J., Phil. Mag., 46, 453 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Н. Н. КРАЙНИК

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИРКОНАТ СВИНЦА

В настоящее время известен ряд соединений со структурой типа перовскита, которые причислены к антисегнетоэлектрикам ($PbZrO_3$, $NaNbO_3$, $PbHfO_3$ и некоторые их твердые растворы). Гипотеза о наличии у $PbZrO_3$ антисегнетоэлектрических свойств, высказанная рядом японских ученых [1], в настоящее время может рассматриваться как рабочая гипотеза, которая в какой-то мере объясняет аномальные свойства этих соединений. То, что макроскопическая спонтанная поляризация антисегнетоэлектриков даже в пределах одного домена равна нулю, объясняют антипараллельным сдвигом ионов. Однако для описания антисегнетоэлектрического состояния недостаточно учитывать сдвиги ионов какого-либо одного вида, а существенно знание положений всех ионов, что является трудной задачей.

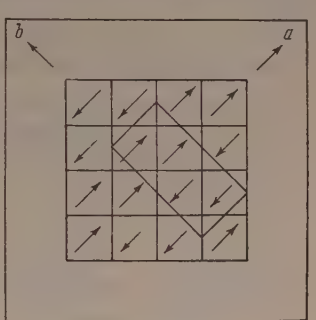


Рис. 1. Проекция на плоскость (001) пакетной структуры $PbZrO_3$, согласно модели Савагучи

Цирконат свинца, по данным Савагучи, Манива и Хошино [2], обладает ромбической пакетной структурой; основные сверхструктурные линии у него могут быть объяснены антипараллельным сдвигом ионов свинца в плоскости (001) вдоль диагонали грани (рис. 1); допускается также незначительный сдвиг ионов свинца по оси c, что согласуется с наличием у $PbZrO_3$ небольшого пьезоэффекта [3].

При замещении в $PbZrO_3$ иона Zr^{+4} на меньшие ионы Ti^{+4} или Sn^{+4} иона Pb^{+2} на больший ион Ba^{+2} между низкотемпературной антисегнетоэлектрической фазой, аналогичной фазе чистого $PbZrO_3$, и параэлектрической фазой возникает промежуточная сегнетоэлектрическая фаза, обладающая ромбоэдрической структурой [4—9]. Температура перехода из антисегнетоэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое снижается при увеличении концентрации этих ионов.

При замещении в $PbZrO_3$ иона Pb^{+2} на меньший ион Sr^{+2} возникает промежуточная неполярная, возможно антисегнетоэлектрическая, фаза, обладающая тетрагональной структурой с отношением осей $c/a = 0{,}9995$, с иным, чем в $PbZrO_3$, расположением сверхструктурных линий, исключающим предположение о наличии простых, попарно противоположных сдвигов ионов Pb^{+2}. Температура перехода из низшей антисегнетоэлектрической фазы в промежуточную фазу снижается с увеличением содержания в растворе $SrZrO_3$, а температура перехода в параэлектрическое состояние сначала повышается, а затем падает.

Для понимания природы антисегнетоэлектрического состояния представлялось интересным изучить ряд других твердых растворов на основе цирконата свинца. Нами был синтезирован ряд составов систем: $PbZrO_3$—$BaZrO_3$, $PbZrO_3$—«$PbCeO_3$», $PbZrO_3$—«$CdZrO_3$» и было произведено

изучение температурного хода диэлектрической проницаемости, tg δ, относительного удлинения, а также зависимости поляризации от напряженности электрического поля образцов этих составов. Была также предпринята попытка синтезировать следующие твердые растворы цирконата свинца с небольшим содержанием второго компонента: $PbZrO_3$—«$MgZrO_3$», $PbZrO_3$—«$ZnZrO_3$», $PbZrO_3$—«$PbThO_3$».

Образцы готовились по обычной керамической технологии; обжиг образцов производился в атмосфере паров PbO, кроме образцов системы $PbZrO_3$—«$CdZrO_3$», которые обжигались в атмосфере паров CdO и PbO.

Маркировка образцов соответствовала расчетному содержанию в образцах второго компонента: Ca—n, Cd—n, Ce—n и т. д., где n—содержание в образце второго компонента (%мол). Например, Ca—10 соответствует составу 90% $PbZrO_3$+10% $CaZrO_3$, Ce—10—90% $PbZrO_3$+ +10% «$PbCeO_3$». Потери окиси свинца и окиси кадмия контролировались взвешиванием образцов до и после обжига.

Для изготовления образцов системы $PbZrO_3$—$CaZrO_3$ использовался предварительно синтезированный при температуре 1400° $CaZrO_3$. Система $PbZrO_3$—«$CdZrO_3$» приготовлялась двумя способами: 1) непосредственно из соответствующих окислов или карбонатов, 2) с использованием для изготовления образцов системы предварительно синтезированного $PbZrO_3$.

В случаях остальных систем синтез производился непосредственно из соответствующих окислов или карбонатов.

Исходные материалы, составы образцов, температура обжига и потери окиси свинца и окиси кадмия при обжиге

Состав образцов	Исходные материалы	Предварительный обжиг		Окончательный обжиг		Уменьшение веса при обжиге, % к содержанию	
		t, °C	Выдержка при t_{max}, час	t, °C	Выдержка при t_{max}, час	окиси свинца	окиси кадмия
$PbZrO_3$	PbO «ЧДА», ZrO_2 техн. (с содержанием двуокиси циркония 98,4%)	—	—	900	1		—
Ca—n (n=2÷40)	PbO «ЧДА», ZrO_2 техн., $CaZrO_3$ (Ca—100)	950	1	1280÷ ÷1320	1	В образцах для электрических измерений до 3%. Для дилатометра до 10%	—
Ca—100	$CaCO_3$ «Ч», ZrO_2 техн.	—	—	1400	2		
Cd—n (n=1÷30)	1) $CdCO_3$ «Ч», ZrO_2 техн., PbO «ЧДА»	800	0	1100	1	До 3	До 25
	2) $CdCO_3$ «Ч», ZrO_2 техн., $PbZrO_3$	800	0	1100	1	До 2	До 20
Ce—n (n=1÷20)	ZrO_2 техн., PbO «ЧДА», CeO_2 (содержащ. 5% других редкоземельных окислов)	950	2	1300	1	До 10	—
Mg—n (n=2,5÷10)	$MgCO_3$ «Ч», ZrO_2 техн., PbO «ЧДА»	1050*	1	1320	1	До 5	—
Zn—n (n=1÷30)	$ZnCO_3$ «Ч», ZrO_2 техн., PbO «ЧДА»	950	2	1300	1	До 2	—
Th—n (n=1÷20)	ThO_2 «Ч», ZrO_2 техн., PbO «ЧДА»	950	2	1320	1	До 10	—

* Предварительный обжиг повторялся два раза, каждый раз с последующим растиранием.

Данные об исходных материалах, режиме обжига и потерях окиси свинца и окиси кадмия при обжиге для исследованных систем сведены в таблице.

Система $PbZrO_3$—$CaZrO_3$

В этой системе ион Pb^{+2} (ионный радиус $r = 1{,}41$ Å) [10] замещается на меньший ион Ca^{+2} ($r = 1{,}17$ Å). По данным, сообщенным нам Ю. Н. Венев

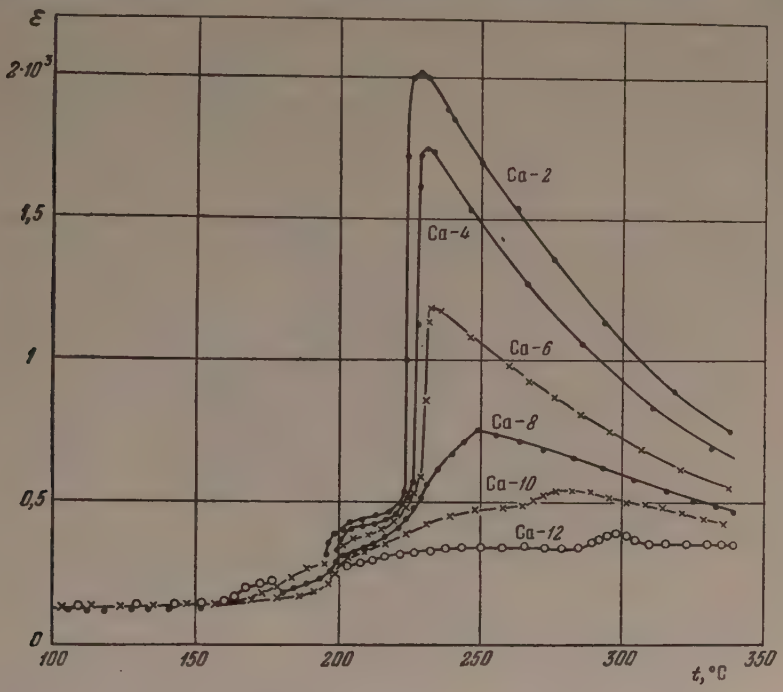


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов системы $PbZrO_3$—$CaZrO_3$ от температуры

девым по рентгеновскому исследованию этой системы, в ней существуют твердые растворы $CaZrO_3$ в $PbZrO_3$ с содержанием $CaZrO_3$ до 40%.

На рис. 2 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости составов, содержащих до 12% $CaZrO_3$. Из рис. 2 видно,

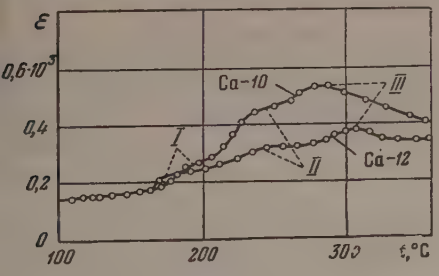


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов Ca—10 и Ca—12 от температуры (часть рис. 2 в другом масштабе по оси абсцисс)

то в растворах, содержащих менее 8 % $CaZrO_3$, наблюдается два фазовых перехода и вид кривых ε аналогичен виду соответствующих кривых системе (Pb,Sr)ZrO_3 [4]. В растворах, содержащих от 8 до 12 % $CaZrO_3$, наблюдается три фазовых перехода (рис. 3). При большем содержании $CaZrO_3$ не удается определить температуры этих переходов по измерениям ε, так как: 1) уменьшается величина изменения ε при переходе, как это наблюдается в растворах (Pb,Sr)ZrO_3 [4]; 2) расширяется интервал

температур, в котором происходит переход; 3) возрастает проводимость в области высокотемпературного (третьего) перехода из-за повышения его температуры (нумерация переходов здесь и в дальнейшем соответствует рис. 3).

На рис. 4 представлена температурная зависимость относительного удлинения образцов, содержащих до 17% $CaZrO_3$.

В образцах, содержащих не более 10% $CaZrO_3$, объемная спонтанная стрикция в обоих переходах отрицательна; при этом изменение $\Delta l/l$,

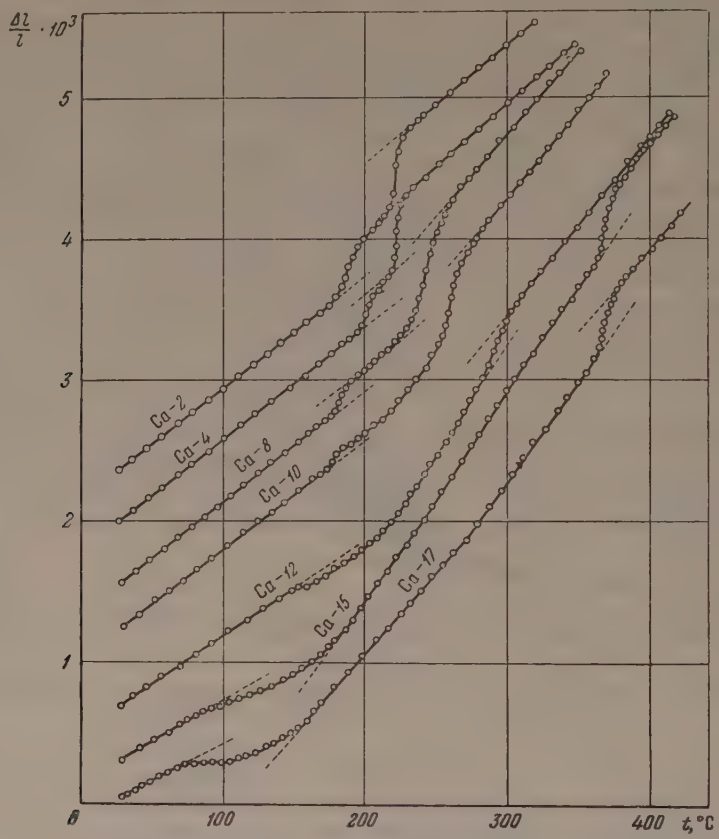


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения образцов системы $PbZrO_3$—$CaZrO_3$ от температуры

соответствующее первому переходу, уменьшается с возрастанием содержания $CaZrO_3$, а соответствующее второму переходу — увеличивается. У образца Ca—10 второй переход «размыт»; одной из причин этого может быть близость второго и третьего фазовых переходов. При концентрации $CaZrO_3$ больше 12% стрикция в первом фазовом переходе меняет знак и становится положительной.

В области третьего фазового перехода наблюдается скачок $\Delta l/l$, соответствующий отрицательной стрикции, в области между первым и третьим фазовыми переходами аномалий в ходе $\Delta l/l$ не наблюдается, однако коэффициент теплового расширения образцов Ca—12, Ca—15 и Ca—17 имеет несколько повышенное значение; причиной этого может быть «размытие» второго фазового перехода и уменьшение изменения объема, происходящего при фазовом переходе. Вообще, при увеличении содержания $CaZrO_3$ больше 10 % наблюдается сглаживание кривых $\Delta l/l$ и уменьшение величин аномалий.

Зависимость поляризации от напряженности электрического поля

в образцах в интервале температур от комнатной до 245° линейна, петель гистерезиса не было обнаружено.

На рис. 5 представлена диаграмма фазовых переходов в твердых растворах $(Pb,Ca)ZrO_3$ по результатам измерений ε и $\Delta l/l$ в зависимости от температуры. Низкотемпературная фаза I идентична с антисегнетоэлектрической фазой чистого $PbZrO_3$, фаза II, по-видимому, аналогична промежуточной фазе в растворах $(Pb,Sr)ZrO_3$, предположение о природе фазы III будет обсуждаться ниже.

В температурной зависимости tgδ образцов в области фазовых переходов аномалий не было обнаружено.

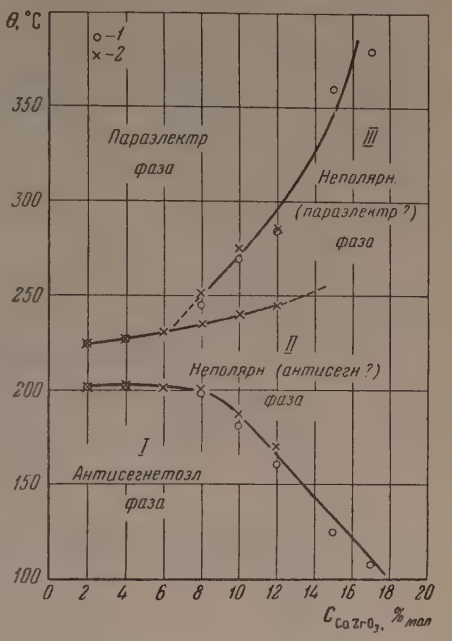


Рис. 5. Диаграмма фазовых переходов в системе $PbZrO_3$—$CaZrO_3$: *1*— данные дилатометрических измерений, *2*— данные измерений ε

Система $PbZrO_3$—«$PbCeO_3$»

В этой системе ион Zr^{+4} (радиус $r = 0{,}82$ Å) замещается на больший по размерам ион Ce^{+4} ($r = 0{,}88$ Å). Соединение «$PbCeO_3$» по данным Смоленского и Аграновской не существует, но, как и в случае твердых растворов $PbZrO_3$—«$PbSnO_3$», в некотором интервале концентраций могут существовать твердые растворы $Pb(Zr,Ce)O_3$.

На рис. 6 представлена зависимость диэлектрической проницаемости составов, содержащих до 20% «$PbCeO_3$», от температуры. С увеличением концентрации «$PbCeO_3$» высота максимума ε понижается, температура перехода в параэлектрическое состояние медленно сдвигается в сторону более высоких температур, наблюдается два фазовых перехода, форма кривых ε аналогична форме соответствующих кривых в растворах $(Pb,Sr)ZrO_3$.

На рис. 7 представлена зависимость относительного удлинения от температуры для образца Ce—10 (кривая *1*). Обоим фазовым переходам соответствует отрицательная объемная стрикция.

Зависимость поляризации от напряженности электрического поля линейна до температуры 215°, в области 220° образуются так называемые «двойные» гистерезисные петли, исчезающие в параэлектрической области, что, с одной стороны, указывает на неполярность промежуточной фазы, а с другой — на близость свободных энергий этой фазы и сегнетоэлектрической фазы.

Низкотемпературная фаза идентична с антисегнетоэлектрической фазой чистого $PbZrO_3$, промежуточная фаза, по-видимому, обладает такой же природой, как и промежуточная фаза в растворах $(Pb,Sr)ZrO_3$.

В температурной зависимости tg δ образцов в области фазовых переходов аномалий не было обнаружено.

Система $PbZrO_3$—«$CdZrO_3$»*

В этой системе ион Pb^{+2} (радиус $r = 1{,}41$ Å) замещается на меньший ион Cd^{+2} ($r = 1{,}11$ Å). Соединение $CdZrO_3$, по данным Нарай-Сабо [11], образуется, однако эти данные нуждаются в проверке.

* Образцы изготовлены по первому способу.

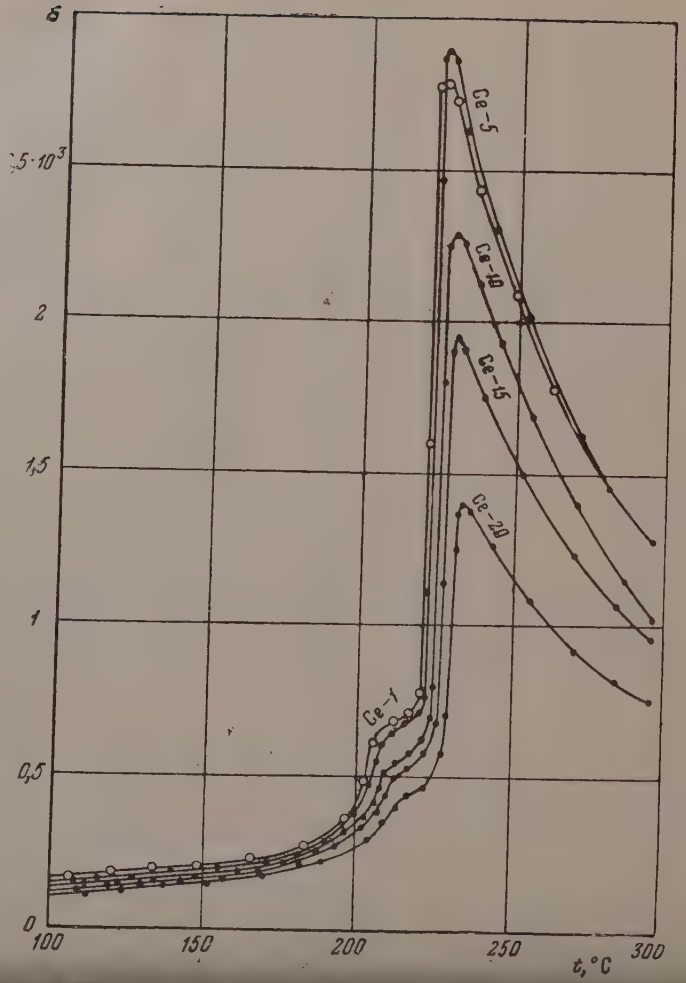


Рис. 6. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов системы $PbZrO_3$—«$PbCeO_3$» от температуры

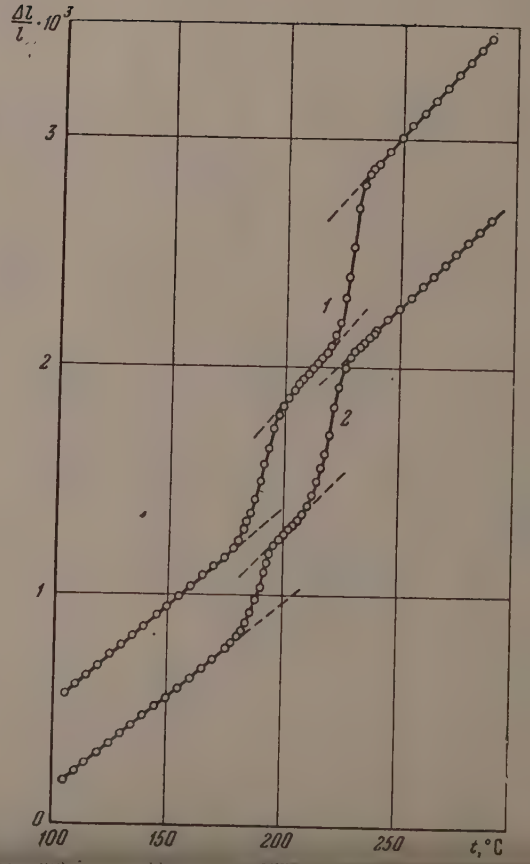


Рис. 7. Зависимость относительного удлинения образцов Ce—10 (кривая *1*) и Cd—10 (кривая *2*)

На рис. 8 представлена зависимость диэлектрической проницаемости образцов от температуры. При концентрации «$CdZrO_3$» выше 2,5 % в системе наблюдаются два фазовых перехода; форма кривых ε аналогична форме соответствующих кривых в растворах $(Pb,Sr)ZrO_3$. В образце Cd—1 не наблюдается низкотемпературного перехода, форма кривой ε в этой

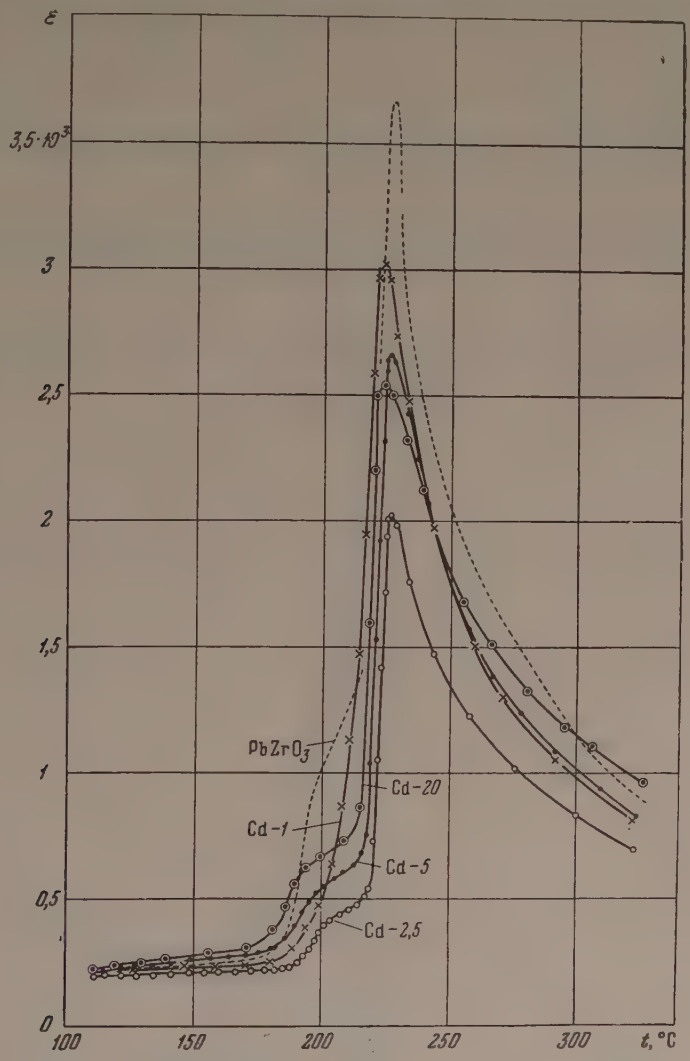


Рис. 8. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов системы $PbZrO_3$—«$CdZrO_3$» (изготовленных первым способом) от температуры

области является промежуточной между формой кривой ε для использованного нами технического $PbZrO_3$ и Cd—2,5.

На рис. 7 (кривая 2) представлена зависимость относительного удлинения от температуры для образца Cd—10 Обоим фазовым переходам соответствует отрицательная объемная спонтанная стрикция.

Зависимость поляризации от напряженности электрического поля линейна, петель гистерезиса в интервале температур от комнатной до 230° и при любых напряженностях поля вплоть до пробивных не было обнаружено.

Рентгенографическое исследование ряда образцов этой системы, изготовленных обоими способами, проведенное А. М. Калининой, не обнаружило

изменений параметров ячейки с изменением содержания «$CdZrO_3$». Несмотря на то, что рентгенографические исследования не смогли обнаружить образования в этой системе твердых растворов, диэлектрические и дилатометрические исследования образцов, изготовленных первым способом, свидетельствуют в пользу того, что ионы Cd^{+2} в небольшом количестве входят в кристаллическую решетку. Этого количества оказывается достаточно для того, чтобы исчезла сегнетоэлектрическая фаза и возникла промежуточная, неполярная фаза. Низкотемпературная фаза в исследованных образцах идентична с антисегнетоэлектрической фазой чистого $PbZrO_3$.

В температурной зависимости $tg\,\delta$ образцов в области фазовых переходов аномалии не было обнаружено.

Системы $PbZrO_3$—«$MgZrO_3$», $PbZrO_3$—«$ZnZrO_3$», $PbZrO_3$—«$PbThO_3$» и $PbZrO_3$—«$CdZrO_3$» *

Зависимость ε образцов системы $PbZrO_3$—«$MgZrO_3$» от температуры представлена на рис. 9. Вид кривых ε сходен с видом кривой ε для образца Cd—1 (рис. 8), низкотемпературного перехода не наблюдается.

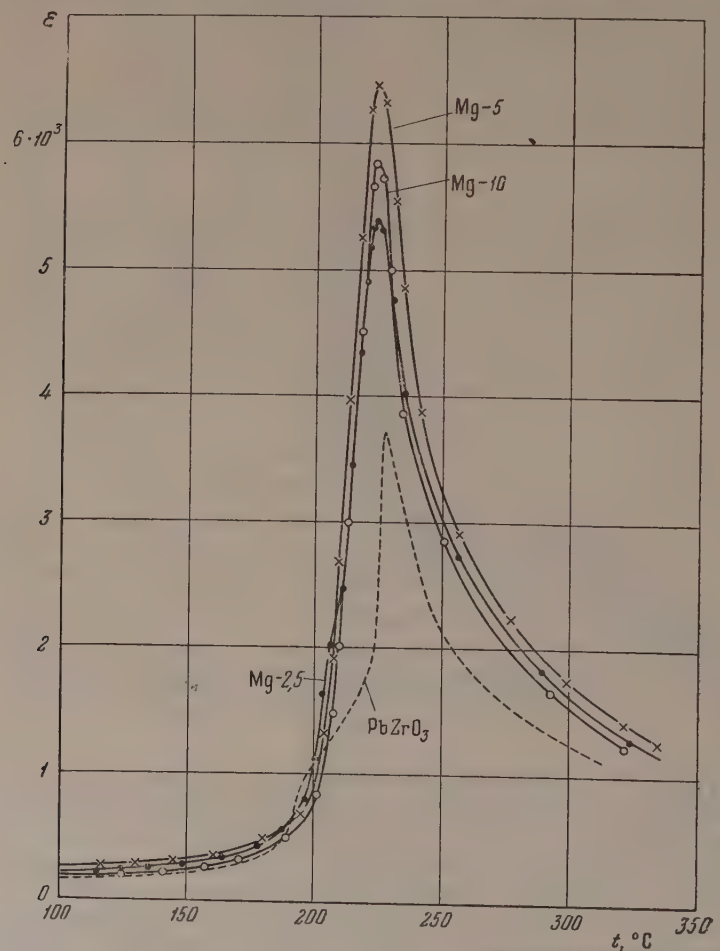


Рис. 9. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов системы $PbZrO_3$—«$MgZrO_3$» от температуры

* Образцы последней системы изготовлены по второму способу.

Можно предположить, что несмотря на большую разницу между величинами ионных радиусов Pb^{+2} ($r = 1{,}41$ Å) и Mg^{+2} ($r = 0{,}83$ Å), очень небольшое количество магния все же входит в решетку и образует твердые растворы.

Результаты электрических и дилатометрических измерений образцов систем $PbZrO_3$—«$ZnZrO_3$», $PbZrO_3$—«$PbThO_3$» и системы $PbZrO_3$—«$CdZrO_3$», изготовленной вторым способом, очень сходны между собой и с результатами измерений $PbZrO_3$. Во всех случаях обнаруживается промежуточная сегнетоэлектрическая фаза, температурный интервал существования которой примерно совпадает с соответствующим интервалом в использованном нами техническом $PbZrO_3$. Рентгеновское исследование ряда образцов систем $PbZrO_3$—«$ZnZrO_3$» и $PbZrO_3$ — «$PbThO_3$», проведенное Калининой, не обнаружило изменения параметров ячейки с увеличением концентрации второго компонента. По-видимому, твердые растворы в этих системах не образуются.

Одной из причин того, что твердые растворы не образуются даже при малых концентрациях второго компонента, является, по-видимому, различный характер связей, обусловленный данными ионами.

Обсуждение результатов

Природа антисегнетоэлектричества и особенно механизм, вызывающий переходы из антисегнетоэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое с возрастанием температуры в некоторых твердых растворах, не известны. По-видимому, здесь большую роль играют силы близкодействия. Одним из факторов, влияние которого нужно учитывать, является электростатическая энергия кристаллической решетки. Рассмотрим вопрос с этой точки зрения. Разумеется, такое рассмотрение не может быть исчерпывающим, так как при этом не учитываются другие виды энергии. Мы не будем также учитывать искажения идеальной кубической структуры и изменение влияния ионов кислорода в различных твердых растворах на основе цирконата свинца. Последнее в какой-то мере оправдывается тем, что мы рассматриваем твердые растворы $PbZrO_3$ с малым содержанием второго компонента.

Зауэр [12] показал, что электростатическая энергия простой кубической решетки с одинаковыми дипольными моментами в узлах имеет минимум при антипараллельном расположении дипольных моментов, объемноцентрированная и гранецентрированная — при параллельном. Электростатическая энергия объемноцентрированной и гранецентрированной решеток при антипараллельном расположении дипольных моментов имеет меньшее значение, если диполи направлены вдоль диагонали куба или грани, чем если они направлены вдоль ребра. Такаги [13] рассмотрел объемноцентрированную решетку типа CsCl и показал, что при достаточно малой величине центрального дипольного момента может еще оставаться выгодным антипараллельное расположение дипольных моментов, при увеличении центрального дипольного момента становится выгодным параллельное расположение. При этом надо учитывать условность выбора названий «центральный» и «угловой» моменты; очевидно, что название зависит от выбора начала координат. Речь идет об относительной величине моментов диполей, находящихся в узлах каждой из простых кубических решеток, вставленных одна в другую.

В решетке цирконата свинца имеется большой угловой дипольный момент и достаточно малый центральный дипольный момент за счет большого иона Zr^{+4}. (Здесь и в дальнейшем мы полагаем начало координат в месте нахождения двухвалентного катиона, таким образом, двухвалентный катион будет называться угловым, а четырехвалентный, находящийся в центре кислородного октаэдра, — центральным катионом.)

Необходимо также учитывать следующее: работа Ширанэ, Пепинского и Фразера [14] о рентгенографическом и нейтронографическом изучении $PbTiO_3$ может считаться подтверждением предположения Мегау [15] и Блохина [16] о наличии частично-ковалентной связи между ионами свинца и кислорода. В $PbTiO_3$ эта связь осуществляется между Pb и O_{II} (O_{II} — ион кислорода в положении $x = 0$, $y = {}^1/_2$, $z = {}^1/_2$; тетрагональная ось c направлена по Z). Мы предполагаем, что в $PbZrO_3$ имеется частично-ковалентная связь между Pb и O_I (O_I — ион кислорода, находящийся в положении $x = {}^1/_2$, $y = {}^1/_2$, $z = 0$). Эта связь способствует увеличению углового дипольного момента, направленного по диагонали грани, что при малой свободе сдвига большого иона Zr способствует антипараллельному расположению дипольных моментов, образованных ионами.

Замена ионов Zr ($r = 0{,}82$ Å) на меньшие ионы Ti ($r = 0{,}64$ Å) и замена ионов Pb ($r = 1{,}41$ Å) на бóльшие ионы Ba ($r = 1{,}55$ Å) (растворы $PbZrO_3$ с веществами с бóльшим геометрическим фактором t*) увеличивает возможность сдвига центральных ионов, что способствует параллельному расположению ионов.

Замена ионов Pb на меньшие ионы Sr ($r = 1{,}34$ Å), Ca ($r = 1{,}17$ Å), Cd ($r = 1{,}11$ Å) (растворы $PbZrO_3$ с веществами с меньшим геометрическим фактором t) уменьшает возможность сдвига центральных ионов и поэтому способствует антипараллельному расположению.

Роль геометрического фактора t в соединениях со структурой типа перовскита в образовании сегнетоэлектричества и антисегнетоэлектричества рассмотрена частично в [4] и подробно Ю. Н. Веневцевым [17].

Проведенная экспериментальная работа на примере нескольких твердых растворов на основе $PbZrO_3$ показала, что относительное повышение свободной энергии сегнетоэлектрического состояния и возникновение промежуточной, неполярной, возможно антисегнетоэлектрической, фазы при понижении геометрического фактора является общей для этих растворов закономерностью. Как показывают результаты нашей работы, рассмотрение этого вопроса с точки зрения электростатической энергии решетки в какой-то степени помогает его выяснению.

При качественном рассмотрении относительной стабильности сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фаз в твердых растворах на основе $PbZrO_3$ мы учитывали только изменение ионной поляризуемости центральных ионов, что несколько оправдывалось малым содержанием второго компонента в растворе. Совершенно очевидно, что при более строгом рассмотрении этого вопроса нужно учитывать ионную и электронную поляризуемости всех входящих в решетку ионов, а также внутренние поля, природу связей и искажения идеальной структуры типа перовскита.

Попытаемся качественно рассмотреть случай $CdTiO_3$. Несмотря на малый геометрический фактор (в $CdTiO_3$ $t = 0{,}87$, в $PbZrO_3$ $t = 0{,}90$, в $PbHfO_3$ $t = 0{,}92$) [9], титанат кадмия обладает сегнетоэлектрическими, а не антисегнетоэлектрическими свойствами. Казалось бы, что иону Cd^{+2} «свободно» в решетке, а ион Ti^{+4} «зажат», т. е. угловой дипольный момент велик, а центральный мал, что должно способствовать возникновению антисегнетоэлектричества. Однако из-за того, что электронная поляризуемость Cd^{+2} меньше, чем Pb^{+2} и гомеополярный характер связи Cd—O выражен, повидимому, в меньшей степени, величина углового дипольного момента по сравнению с центральным не достаточна для возникновения антисегнетоэлектричества. При этом вряд ли можно считать, что малому угловому иону, в данном случае Cd, «свободно» в решетке типа перовскита. В результате малых размеров углового иона происходит искажение идеаль-

* Геометрический фактор t, иначе называемый толеранц-фактором, равен: $t = \frac{A - O}{\sqrt{2}(B - O)}$, где A — O — расстояние между угловым ионом и ионом кислорода, B — O — расстояние между центральным ионом и ионом кислорода.

ой структуры, например в случае $CaTiO_3$ за счет попеременного на-
лона кислородных октаэдров, и угловой ион может оказаться в «зажатом»
остоянии.

Причины возникновения промежуточной неполярной фазы в некото-
ых твердых растворах $PbZrO_3$ и ее природа не известны, данных о
арактере сдвигов ионов не имеется.

Обнаруженное изменение знака стрикции в первом переходе в системе
Pb,Ca)ZrO_3 с отрицательного на положительный представляется инте-
есным, так как все известные до сих пор переходы в антисегнетоэлек-
рическое состояние соответствовали отрицательной стрикции. Возникает
опрос: не связано ли это со значительным уменьшением объема элемен-
арной ячейки за счет увеличения концентрации $CaZrO_3$ в растворе и час-
ично — с гомеополярным характером связи Pb—O в антисегнетоэлек-
рическом состоянии, препятствующим чрезмерному сближению Pb и O?

В связи с этим следует отметить, что расстояние Pb—O в цирконате
винца в значительной мере, по-видимому, определяет объем элемен-
арной ячейки.

О природе третьего фазового перехода в системе (Pb, Ca)ZrO_3 можно
ысказать следующее предположение: возможно, что этот переход анало-
ичен структурным переходам, обнаруженным Грэнихером и Якитсом
18] в системе (Ca,Sr)TiO_3 и является переходом из параэлектрического
остояния в параэлектрическое же. Переход вызывается малыми раз-
ерами иона Ca. По-видимому, переход в $NaNbO_3$ в области 600÷470°
бладает той же природой. Очевидно, что с увеличением содержания
растворе малого иона искажение будет исчезать при более высоких тем-
ературах. Этим объясняется сдвиг температуры третьего фазового
ерехода с увеличением содержания $CaZrO_3$ в сторону высоких тем-
ератур.

Заключение

1. Нами была сделана попытка качественно объяснить изменение от-
осительной стабильности сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектри-
еского состояний в твердых растворах на основе цирконата свинца с ма-
ым содержением второго компонента с точки зрения электростатической
нергии кристаллической решетки. При этом учитывалось только изме-
ение ионной поляризуемости центральных ионов. Совершенно очевидно,
то при более строгом рассмотрении нужно учитывать ионную и электрон-
ую поляризуемости всех входящих в решетку ионов, а также внутренние
оля, природу связей и искажения идеальной структуры типа перовскита.

2. Нами были синтезированы образцы ряда составов следующих систем
а основе цирконата свинца: $PbZrO_3$—$CaZrO_3$, $PbZrO_3$—«$PbCeO_3$»,
$PbZrO_3$—«$CdZrO_3$», $PbZrO_3$—«$MgZrO_3$», $PbZrO_3$—«$PbThO_3$», $PbZrO_3$—
$ZnZrO_3$», — и изучены температурный ход диэлектрической проницае-
ости, tg δ и относительного удлинения, а также зависимость поляризации
бразцов этих составов от напряженности электрического поля.

3. На основании рентгеновских исследований и результатов наших
змерений сделан вывод, что в системах $PbZrO_3$—«$PbThO_3$», $PbZrO_3$—
$ZnZrO_3$», а также в системе $PbZrO_3$—«$CdZrO_3$», синтезированной при
спользовании предварительно обожженного $PbZrO_3$, твердые растворы
е образуются.

В системе $PbZrO_3$—«$MgZrO_3$», а также в системе $PbZrO_3$—«$CdZrO_3$»,
интезированной непосредственно из окислов и карбонатов, твердые
астворы образуются, по-видимому, при очень малом содержании соот-
етственно «$MgZrO_3$» и «$CdZrO_3$».

4. В системе $PbZrO_3$—$CaZrO_3$ при содержании $CaZrO_3$ не более 8% мол.
системе $PbZrO_3$—«$PbCeO_3$» и в системе $PbZrO_3$—«$CdZrO_3$», изго-
овленной непосредственно из соответствующих окислов и карбонатов,

наблюдаются два фазовых перехода: низкотемпературный переход соответствует переходу из антисегнетоэлектрической фазы, аналогичной антисегнетоэлектрической фазе чистого $PbZrO_3$, в промежуточную неполярную, возможно антисегнетоэлектрическую, фазу; высокотемпературный переход соответствует переходу в параэлектрическое состояние. Обоим фазовым переходам соответствует отрицательная объемная спонтанная стрикция.

5. В системе $PbZrO_3$—$CaZrO_3$ обнаружен третий высокотемпературный фазовый переход, который является, по-видимому, переходом из параэлектрического состояния в параэлектрическое же, связан с малым размером иона кальция и смещается в сторону высоких температур с увеличением концентрации $CaZrO_3$.

6. В системе $PbZrO_3$—$CaZrO_3$ объемная спонтанная стрикция, соответствующая переходу из антисегнетоэлектрической в промежуточную неполярную фазу, с увеличением концентрации $CaZrO_3$ изменяет знак с отрицательного на положительный.

7. В температурной зависимости $tg\,\delta$ образцов систем $PbZrO_3$— $CaZrO_3$, $PbZrO_3$—«$PbCeO_3$», $PbZrO_3$—«$CdZrO_3$» в области фазовых переходов аномалий не было обнаружено.

Считаю своим долгом выразить глубокую благодарность Г. А. Смоленскому за повседневное внимание к работе и обсуждение результатов.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Shirane G., Sawaguchi F., Takeda A., Phys. Rev., 84, 476 (1951).
2. Sawaguchi E., Maniwa H., Hoshino S., Phys. Rev., 83, 1078 (1951).
3. Roberts S., Phys. Rev., 83, 1078 (1951).
4. Shirane G., Phys. Rev., 86, 219 (1952).
5. Shirane G., Suzuki K., Takeda A., J. Phys. Soc. Japan, 7, 12 (1952).
6. Sawaguchi E., J. Phys. Soc. Japan, 8, 6151 (1953).
7. Nomura L., J. Phys. Soc. Japan, 10, 112 (1955).
8. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Калинина А. М., Федотова Т. М., ЖТФ, 25, 2134 (1955).
9. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 178 (1956).
10. Бокий Г. Б., Введение в кристаллохимию.— Изд. МГУ, М., 1954.
11. Narai-Szabo I., Mueguetami Közlemenyck, *1*, 30 (1947).
12. Sauer, Phys. Rev., 57, 142 (1940).
13. Takagi Y., Phys. Rev., 85, 315 (1952).
14. Shirane G., Pepinsky R., Frazer B., Acta Cryst., 9, 131 (1956).
15. Megaw H. D., Proc. Phys. Soc. London, 58, 133 (1946); Acta Cryst., 7, 187 (1954).
16. Блохин М. А., ДАН СССР, 95, 965 (1954); ДАН СССР, 95, 1165 (1954).
17. Веневцев Ю. Н., Автореферат диссертации.— Московский механический институт, М., 1955.
18. Gränicher H., Jakits O., Nuovo Cim., Suppl., 11, 480 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. Е. МЫЛЬНИКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Ba,Pb)(Ti,Sn)O_3$, ОБЛАДАЮЩИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Введение

Твердые растворы на основе титаната бария, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, находят все большее применение в электронике. Изучение твердых растворов сегнетоэлектриков представляет не только практический, но и теоретический интерес, так как позволяет расширить наши представления о природе сегнетоэлектрических явлений.

В настоящее время наиболее полно исследованы твердые растворы титаната бария с рядом изоморфных ему веществ, как, например, с титанатом стронция, станнатом бария и цирконатом бария. Сегнетоэлектрические свойства в многокомпонентных системах до сих пор практически не изучались.

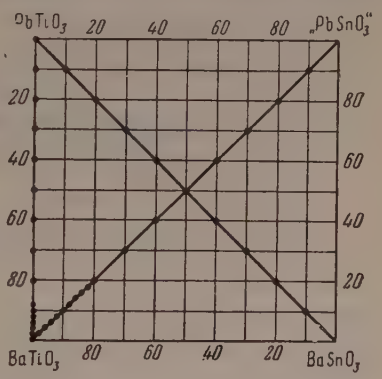


Рис. 1. Соотношение компонентов в твердых растворах изученных автором систем

В качестве объекта для исследования нами была выбрана взаимная система $(Ba,Pb)(Ti,Sn)O_3$. Изучение этой системы проводилось в направлении двух диагональных сечений и, кроме того, было проведено исследование сегнетоэлектрических свойств двойной системы $BaTiO_3$—$PbTiO_3$. Необходимость более детального исследования двойной системы $BaTiO_3$—$PbTiO_3$ вызывалась ценными техническими качествами образующихся в ней твердых растворов, на которые было указано еще в работах Мэзона [1]. Системы $BaTiO_3$—$BaSnO_3$, $BaSnO_3$—«$PbSnO_3$» и $PbTiO_3$—«$PbSnO_3$» были достаточно полно изучены другими исследователями [2, 3] и нами не изучались. В настоящей работе были исследованы составы, показанные точками на рис. 1. Содержание исходных компонентов дается в молекулярных процентах. Образцы в системах $BaTiO_3$—$PbTiO_3$, $BaTiO_3$—«$PbSnO_3$» $PbTiO_3$—$BaSnO_3$ обозначаются соответственно буквами P, PN и BN. Цифры, стоящие после букв, указывают содержание в $\%_{мол}$ соответственно $PbTiO_3$, «$PbSnO_3$» и $BaSnO_3$.

Синтез материалов и изготовление образцов для исследования

В лабораторной и промышленной практике получение титаната бария твердых растворов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, осуществляется путем реакции в твердой фазе.

Для исследования электрических свойств, а также для практических целей важно иметь не только завершение реакции в твердой фазе, но и получение хорошо спеченного керамического черепка.

Как известно, соединения свинца при нагревании подвержены термической диссоциации, поэтому большое внимание при синтезе нужно уде-

9*

лять вопросу постоянства заданного состава. С этой целью, наряду с обжигом в воздушной атмосфере, мы использовали обжиг образцов в атмосфере паров окиси свинца.

Образцы на подставках помещались в корундовый тигель, в котором также находился тигель меньшего размера, наполненный окисью свинца. Корундовый тигель закрывали крышкой и плотно обмазывали керамической массой. В процессе нагрева окись свинца из маленького тигля испарялась и в камере создавалась атмосфера, обогащенная парами PbO. При некоторой температуре обжига достигалось динамическое равновесие, при котором количество улетучивающейся из образца окиси свинца было примерно равно количеству окиси свинца, диффундирующему в образец.

Для удобства контроля за потерей окиси свинца при синтезе твердых растворов использовали готовый титанат бария. Путем взвешивания образцов до обжига и после обжига определялась потеря окиси свинца вследствие термической диссоциации.

Температура спекания образцов твердых растворов повышалась по мере увеличения содержания титаната бария. При возрастании температуры обжига упругость паров окиси свинца в камере увеличивается и образцы напитываются избыточной окисью свинца. Поэтому твердые растворы, содержащие более 90% $BaTiO_3$, обжигались в воздушной атмосфере; правда, при этом происходила некоторая потеря окиси свинца (табл. 1).

Таблица 1

Состав образцов ($\%_{мол}$) и потери окиси свинца при обжиге в воздушной атмосфере

Система $BaTiO_3$ — $PbTiO_3$		Система $BaTiO_3$ — «$PbSnO_3$»		Потери окиси свинца, $\%_{вес}$
$BaTiO_3$	$PbTiO_3$	$BaTiO_3$	«$PbSnO_3$»	
98	2	98	2	~1
96	4	96	4	~2
94	6	94	6	~3
92	8	92	8	

При обжиге твердых растворов системы $BaTiO_3$—$PbTiO_3$ с содержанием $BaTiO_3$ меньше 90% в атмосфере паров окиси свинца потери PbO не превышали 2%, увеличиваясь с 0,5 до 2% с повышением содержания $PbTiO_3$ в образцах с 10 до 90%.

Содержащие «$PbSnO_3$» твердые растворы легче диссоциируют: при содержании более 30% «станната свинца» термическая диссоциация твердых растворов наступает раньше, чем образуется достаточное количество паров окиси свинца для предотвращения этой диссоциации. Поэтому образцы, обожженные в атмосфере паров PbO, как правило, имеют значительные потери окиси свинца. При увеличении содержания «$PbSnO_3$» до 60% потери окиси свинца возрастают до ~5%.

Потери окиси свинца у образцов системы $PbTiO_3$—$BaSnO_3$ составляют 3—5% (обжиг в атмосфере PbO).

Температура обжига образцов в зависимости от состава лежала в пределах 1250÷1430°. Образцы, содержащие 100÷90% титаната бария, имели нулевое водопоглощение. При увеличении содержания титаната свинца свыше 60% водопоглощение образцов достигало ~5%.

Результаты исследования и их обсуждение

Методика измерения диэлектрической проницаемости, пьезомодуля, петель гистерезиса и коэффициента линейного расширения была подобна описанной в работах [2—5] и поэтому здесь не приводится.

Система $BaTiO_3$—$PbTiO_3$

Измерение зависимости диэлектрической проницаемости от температуры было проведено у образцов, содержащих до 50% титаната свинца (рис. 2). При содержании титаната свинца более 50% не удается исследовать зависимость диэлектрической проницаемости от температуры вследствие большой проводимости образцов при повышенных температурах. По мере добавления титаната свинца к титанату бария происходит смещение

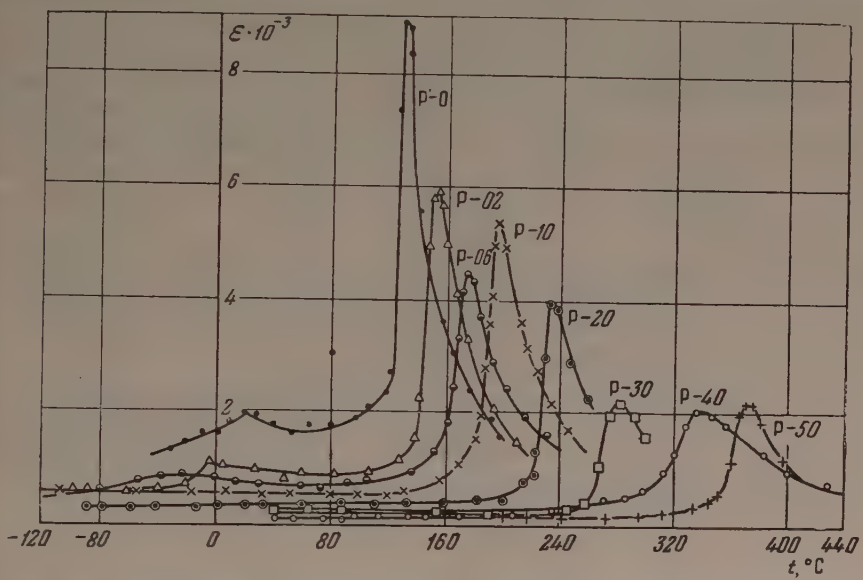


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов твердых растворов в системе $BaTiO_3$— $PbTiO_3$ от температуры

точки, соответствующей фазовому превращению из кубической структуры в тетрагональную, в область более высоких температур. Низкотемпературные фазовые переходы, наоборот, смещаются в область более низких температур. Таким образом, в этих твердых растворах область, соответствующая тетрагональной структуре, расширяется по сравнению с чистым титанатом бария. Величина диэлектрической проницаемости в пике уменьшается по мере увеличения содержания титаната свинца. С увеличением содержания $PbTiO_3$ наблюдается также уменьшение температурного коэффициента диэлектрической проницаемости в интервале температур —60÷+80°, что имеет важное значение в ряде радиотехнических применений. Полученные результаты согласуются с данными других авторов [6, 7]. Из кривых $1/\varepsilon = f(t)$ были вычислены постоянные Кюри—Вейсса. Постоянная Кюри—Вейсса в тетрагональной фазе меньше, чем в кубической. С увеличением концентрации титаната свинца величина постоянной Кюри—Вейсса как в кубической фазе, так и в тетрагональной почти не меняется.

Исследование температурной зависимости относительного удлинения образцов и коэффициента линейного расширения позволяет определить температуры фазовых переходов для образцов, содержащих более 50% титаната свинца, что невозможно было сделать при измерении диэлектрической проницаемости.

На кривых зависимости коэффициента линейного расширения твердых растворов от температуры в точках фазовых превращений имеются минимумы (рис. 3). По мере увеличения содержания в твердых растворах титаната свинца положение минимума на кривой сдвигается в область более высоких температур. «Средние составы» отличаются более размытыми ми-

нимумами. Это, по-видимому, не связано с качеством синтеза, а вызывается микрогетерогенностью, характерной для твердых растворов «средних составов».

Аномальный ход кривых коэффициента линейного расширения (наличие минимума) связывается с увеличением объема элементарной ячейки при переходе из кубической структуры в тетрагональную (электрострикция положительная). По мере увеличения содержания титаната свинца в образцах электрострикция увеличивается. В кубической фазе твердые растворы имеют более высокие значения коэффициента линейного расширения, чем в тетрагональной фазе.

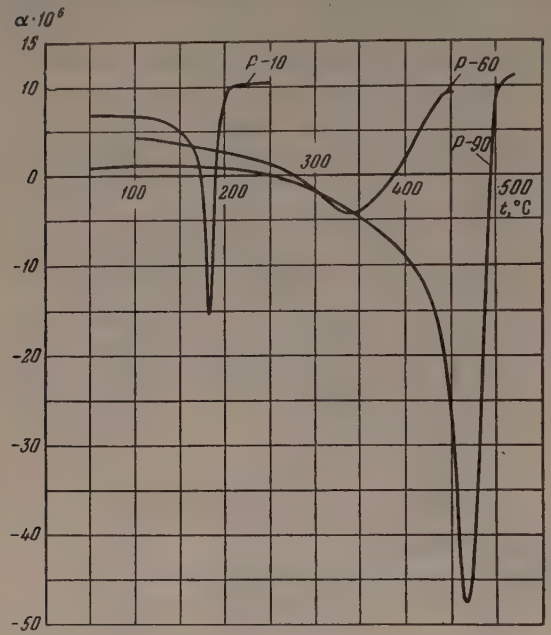


Рис. 3. Зависимость коэффициента линейного расширения образцов твердых растворов в системе $BaTiO_3$—$PbTiO_3$ от температуры

Изучение пьезоэлектрических свойств сегнетоэлектриков производилось в динамическом режиме на образцах в форме дисков ϕ 10 мм и толщиной 1—2 мм. Образец за 24 часа до измерения поляризовался полем высокого напряжения; поляризация образцов производилась при комнатной температуре при напряженности поля $E = 25$ kV см$^{-1}$.

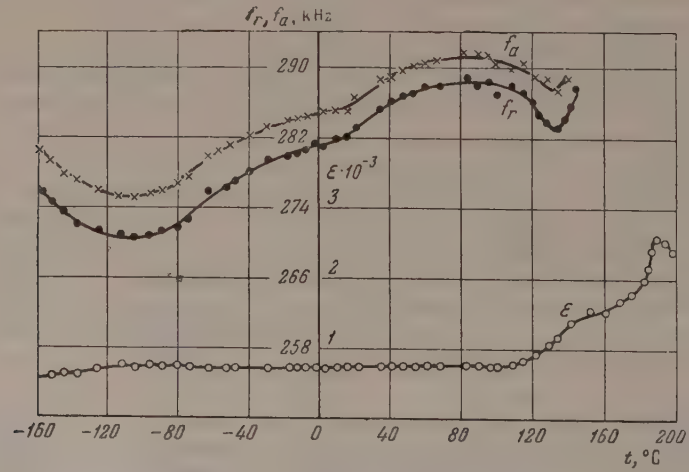


Рис. 4. Зависимость резонансной и антирезонансной частот и диэлектрической проницаемости поляризованного образца состава: 90 % $BaTiO_3$+10 % $PbTiO_3$ от температуры

На рис. 4 представлены зависимости $f_r, f_a = f(t)$ для образца, содержащего 90% $BaTiO_3$ и 10% $PbTiO_3$.

Исследование температурной зависимости резонансной и антирезонансной частот показало, что вблизи высокотемпературного фазового пере-

кода наблюдается минимум резонансной и антирезонансной частот и заметное изменение диэлектрической проницаемости. Это явление можно объяснить деполяризацией образца в целом, так как при наложении поляризующего поля ($E = 5$ kV см$^{-1}$) изменения диэлектрической проницаемости не наблюдается.

Аналогичное явление наблюдалось при исследовании монокристаллов титаната бария, имеющих значительные внутренние напряжения. Спонтанная поляризация образца при этом сохраняется. По мере увеличения содержания титаната свинца разница между температурой перехода и температурой деполяризации образца увеличивается. Минимум резонансных и антирезонансных частот наблюдается также в области низкотемпературных фазовых переходов, что можно связать с обычным для фазовых превращений уменьшением модуля упругости.

Пьезомодуль $|d_{31}|$ и коэффициент электромеханической связи k при двух температурах для ряда твердых растворов представлен в табл. 2.

Таблица 2

Пьезомодуль и коэффициент электромеханической связи для твердых растворов системы $PbTiO_3$—$BaTiO_3$

Состав, %мол		$\lvert d_{31}\rvert \cdot 10^9$, един CGSE		k, %	
$PbTiO_3$	$BaTiO_3$	$t=20°$	$t=60°$	$t=20°$	$t=60°$
2	98	2,5	1,9	26	22
6	94	2,4	2,0	28	26
8	92	2,1	1,8	27	25
12	88	1,3	1,2	16,5	16

Как видно из таблицы, пьезомодуль и коэффициент электромеханической связи твердых растворов при увеличении концентрации титаната свинца до 12% уменьшается незначительно.

Эти составы характеризуются большей величиной отношения пьезомодуля к диэлектрической проницаемости по сравнению с титанатом бария, что имеет важное значение для ряда технических применений. Составы, содержащие 8÷12 % титаната свинца, отличаются малыми температурными коэффициентами пьезомодуля и резонансной частоты в интервале —60÷+80°, что совпадает с данными Мэзона [1] и Роя [8]: температурный коэффициент резонансной частоты в интервале —60÷+60° составляет $\sim 3.10^{-4}$ град$^{-1}$. Образцы, содержащие 92% $BaTiO_3$+ + 8% $PbTiO_3$, предварительно поляризованные ($E = 25$ kV см$^{-1}$) при комнатной температуре, были подвергнуты «старению». Через 270 дней после поляризации пьезомодуль образцов $|d_{31}|$ составлял 85% от первоначальной величины.

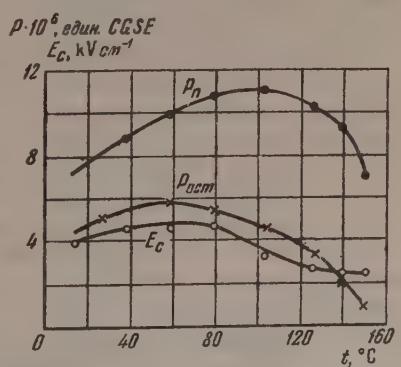


Рис. 5. Зависимость полной ($P_п$) и остаточной ($P_{ост}$) поляризаций и коэрцитивной силы (E_c) от температуры для образца состава 94 % $BaTiO_3$+ +6% $PbTiO_3$ при $E = 15$ kV см$^{-1}$

При исследовании диэлектрического гистерезиса ($t > 20°$) твердых растворов, содержащих более 4%мол титаната свинца, на кривых температурной зависимости полной поляризации и коэрцитивной силы наблюдаются максимумы (рис. 5). Необходимо отметить, что по мере увеличения содер-

жания титаната свинца максимумы на кривых сдвигаются в область более высоких температур.

Это явление можно объяснить увеличением «сегнетожесткости» твердых растворов, в состав которых входит титанат свинца. При нагревании «сегнетожестких» материалов в некотором интервале температур увеличивается количество доменов, ориентируемых полем, в связи с чем можно ожидать появления максимума на кривых температурной зависимости поляризации. При более высоких температурах полная поляризация уменьшается за счет уменьшения спонтанной поляризации.

Система $BaTiO_3$—«$PbSnO_3$»

Изучение этой системы представляет значительный интерес, во-первых, потому, что при введении «станната свинца» одновременно замещаются как двухвалентные, так и четырехвалентные катионы, и, во-вторых, вследствие того, что один из ее компонентов, а именно «станнат свинца», представляет собою мнимое соединение.

Выполненный фазовый рентгеновский анализ позволил сделать заключение, что при содержании «станната свинца» до 70% образуются твердые растворы со структурой типа перовскита. При содержании «$PbSnO_3$» более 70% на рентгенограммах появляются линии, соответствующие свободной двуокиси олова и кристаллической фазе, природа которой не установлена. По всей вероятности, эта фаза представляет собой соединение, соответствующее составу $2PbO.SnO_2$, найденное Уразовым [9] при исследовании диаграммы состояния $PbO—SnO_2$ и обнаруженное Веневцовым при рентгенографическом исследовании образцов, соответствующих первоначально заданному составу «станната свинца» [10].

На рис. 6 показаны кривые зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для ряда твердых растворов системы $BaTiO_3$ — «$PbSnO_3$».

Исследование зависимости диэлектрической проницаемости, а также резонансных частот от температуры показало, что по мере увеличения содержания «станната свинца» температура, соответствующая переходу из кубической структуры в тетрагональную, смещается вначале в область более низких температур, а при содержании «станната свинца» более 40% — в область более высоких температур. При большом содержании «станната свинца» следует говорить не о точке перехода из одной структуры в другую, а об области фазового превращения.

Возрастание температуры фазового перехода при увеличении содержания «станната свинца» более 40% свидетельствует о том, что сегнетоэлектрические свойства твердых растворов определяются присутствием «станната свинца», как это имеет место в системе $BaSnO_3$—«$PbSnO_3$» [3].

Низкотемпературный фазовый переход, соответствующий превращению из тетрагональной структуры в орторомбическую, смещается вначале в область более высоких температур, а затем при содержании «станната свинца» более 8% — в область низких температур. Данная интересная закономерность, очевидно, объясняется тем, что вначале преобладает действие ионов олова (температура перехода увеличивается), а затем начинает преобладать действие ионов свинца (температура перехода уменьшается). Аналогичное влияние ионов олова и свинца можно наблюдать при изучении систем $BaTiO_3$—$BaSnO_3$ и $BaTiO_3$—$PbTiO_3$. Известно, что в первой системе по мере увеличения содержания станната бария, т. е. ионов олова, низкотемпературные фазовые переходы смещаются в область высоких температур. Во второй системе при увеличении содержания титаната свинца, т. е. ионов свинца, температура низкотемпературных переходов заметно снижается.

На рис. 7 представлена ориентировочная диаграмма фазовых превращений в системе $BaTiO_3$—«$PbSnO_3$».

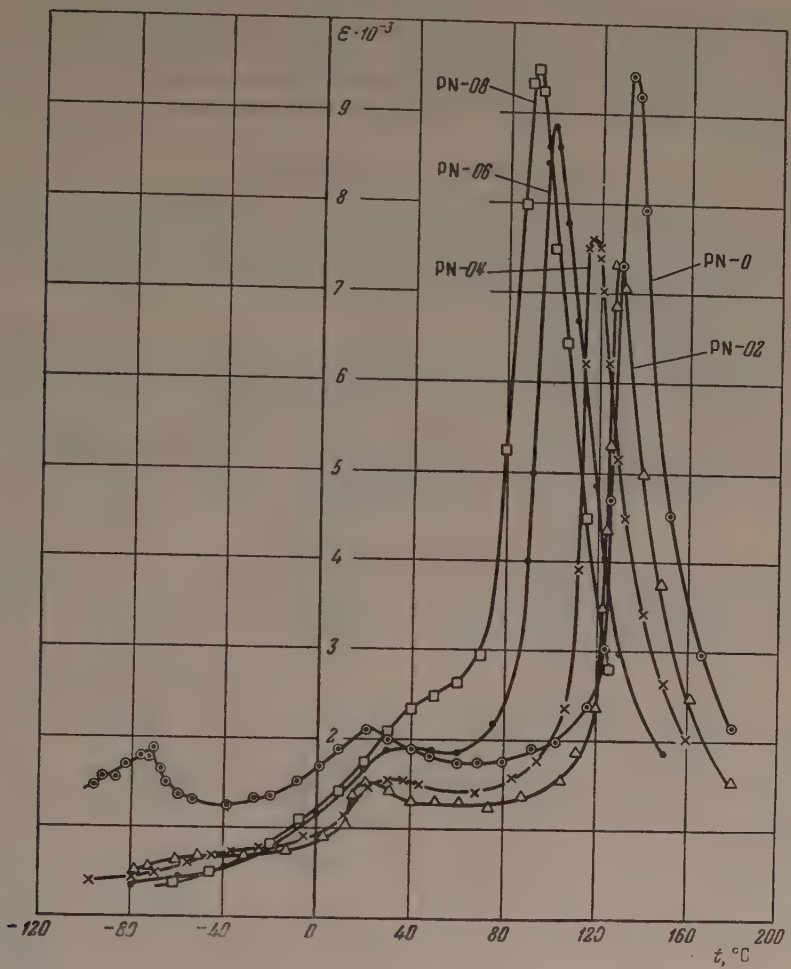


Рис. 6. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов твердых растворов в системе $BaTiO_3$—«$PbSnO_3$» от температуры

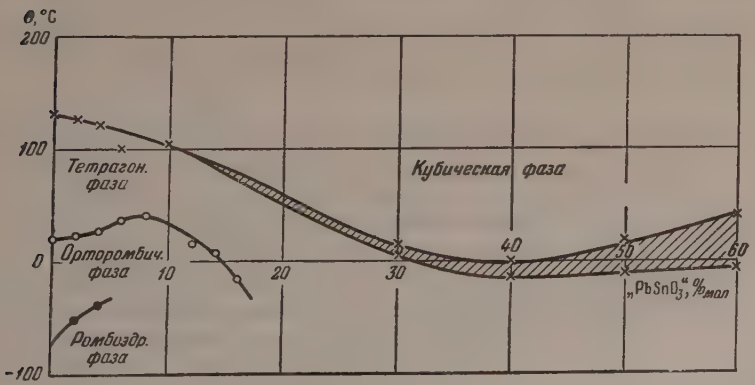


Рис. 7. Ориентировочная диаграмма фазовых превращений в системе $BaTiO_3$–«$PbSnO_3$»

Дилатометрические исследования, выполненные для ряда образцов, содержащих до 20% «$PbSnO_3$», показали наличие минимумов на кривых температурной зависимости коэффициента линейного расширения, что свидетельствует о положительной объемной электрострикции. Величина объемной электрострикции твердых растворов значительно меньше, чем у титаната бария.

Исследование диэлектрического гистерезиса у образцов системы $BaTiO_3$—«$PbSnO_3$» показало, что, в отличие от твердых растворов с титанатом свинца, образцы твердых растворов с небольшим содержанием «станната свинца» являются «сегнетомягкими»; насыщение поляризации наступает у большинства образцов уже при наложении поля 15 kV $см^{-1}$ в области комнатных температур.

Система $BaTiO_3$—«$PbSnO_3$» частично изучалась Коффином [11], который исследовал диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь в интервале температур — 60÷+80° для ряда составов, причем, в отличие от наших данных, составы с малым содержанием «станната свинца», по его данным, имеют пологую зависимость диэлектрической проницаемости от температуры.

Система $PbTiO_3$—$BaSnO_3$

В изучаемой системе исследовались зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента линейного расширения от температуры.

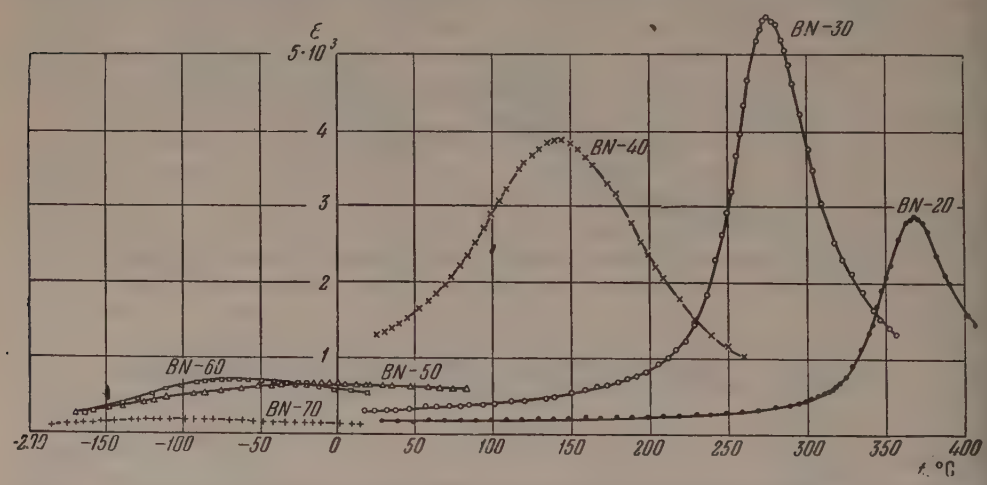


Рис. 8. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов твердых растворов в системе $PbTiO_3$—$BaSnO_3$ от температуры

По мере увеличения содержания станната бария температура фазового перехода из кубической структуры в тетрагональную смещается в область более низких температур.

Пик диэлектрической проницаемости (рис. 8) при этом вначале (при содержании $BaSnO_3$ до 30%) увеличивается, а затем уменьшается. Это явление, по всей вероятности, связано с уменьшением стрикционных напряжений, что подтверждается уменьшением скачка коэффициента линейного расширения. Аналогичная закономерность наблюдается в системе $BaTiO_3$—$BaSnO_3$ [2].

При увеличении содержания $BaSnO_3$ свыше 30% пик диэлектрической проницаемости становится менее выраженным и, наконец, совсем вырождается. Это является типичным для твердых растворов, полученных добавлением к сегнетоэлектрику вещества, не обладающего сегнетоэлектрическими свойствами.

На кривых зависимости коэффициента линейного расширения от температуры (рис. 9) можно наблюдать минимумы, что свидетельствует о положительной объемной электрострикции. По мере увеличения содержания станната бария минимум на кривых уменьшается по величине и смещается в сторону более низких температур, и, наконец, совсем исчезает.

Заключение

В итоге исследований систем $BaTiO_3$—$PbTiO_3$, $BaTiO_3$—«$PbSnO_3$» и $PbTiO_3$—$BaSnO_3$, а также исследования систем $BaTiO_3$—$BaSnO_3$, $BaSnO_3$—«$PbSnO_3$», «$PbSnO_3$»—$PbTiO_3$, выполненных в нашей лаборатории, удалось построить ориентировочную диаграмму фазовых превращений в системе (Ba,Pb)(Ti,Sn)O_3.

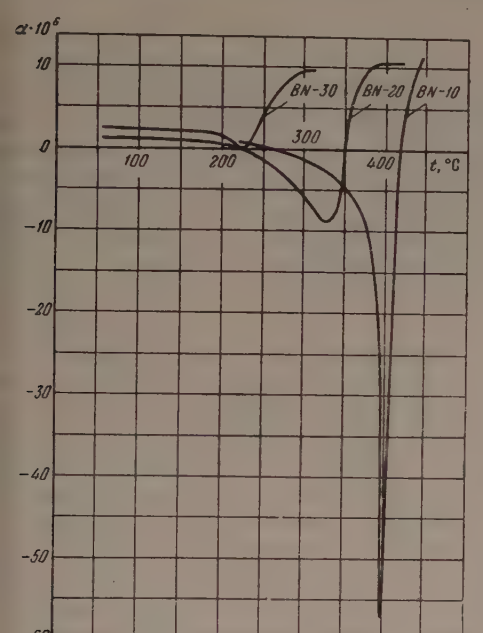


Рис. 9

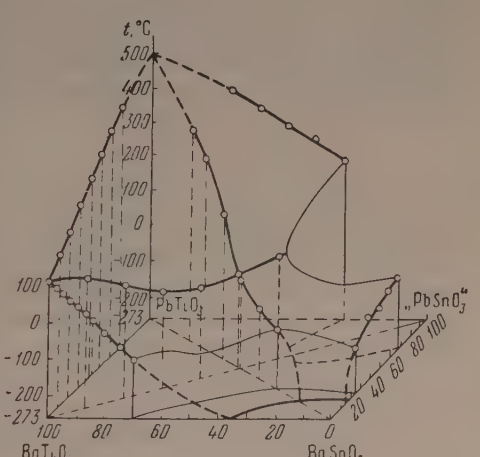


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость коэффициента линейного расширения образцов твердых растворов в системе $PbTiO_3$—$BaSnO_3$ от температуры

Рис. 10. Ориентировочная диаграмма превращений из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую в системе (Ba,Pb)(Ti,Sn)O_3

На рис. 10 показана зависимость температуры перехода твердых растворов из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу от состава системе (Ba,Pb)(Ti,Sn)O_3.

Из диаграммы видно, что наивысшей точкой Кюри обладают, как и следовало ожидать, твердые растворы с большим содержанием титаната свинца. Точка Кюри твердых растворов по мере увеличения содержания станната бария, который не является сегнетоэлектриком, резко понижается. Твердые растворы, содержащие большое количество станната бария, не обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Конечно, следует иметь в виду, что эта часть диаграммы получена линейной экстраполяцией имеющихся зависимостей в область весьма низких температур.

На поверхности, изображающей зависимость температуры перехода от состава для «средних» составов данной взаимной системы, имеется впадина, расположенная наклонно.

Выше отмечалось, что в этой системе не образуется твердых растворов при содержании «станната свинца» более 70%, поэтому эта часть диаграммы на рис. 10 отсутствует.

В заключение считаю своим долгом принести глубокую благодарность Г. А. Смоленскому за ценные указания и обсуждение результатов.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Мэзон У., Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике.— ИЛ, М., 1953.
2. Смоленский Г. А., Исупов В. А., ЖТФ, 24, 1375 (1954).
3. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Калинина А. М., Федотова Т. А., ЖТФ, 25, 2134 (1955).
4. Смоленский Г. А., Розгачев К. И., ЖТФ, 24, 1751 (1954).
5. Смоленский Г. А., Тарутин Н. П., Грудцин Н. П., ЖТФ, 24, 1584 (1954).
6. Nomura S., Sawada S., J. Phys. Soc. Japan, 6, 36 (1951).
7. Shirane J., Suzuki K., J. Phys. Soc. Japan, 6, 274 (1951).
8. Рой Н. А., Диссертация.— ФИАН, М., 1953.
9. Уразов Г. Г., Сперанская Е. М., Гуляницкая З. Ф., Тезисы докладов и выступлений на III Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.
10. Веневцев Ю. Н., Автореферат диссертации.— Московский механический институт, 1955.
11. Coffeen W. W., J. Am. Cer. Soc., 37, 480 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. Г. БОГАНОВ и Р. А. ХОМУТЕЦКАЯ

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $PbTiO_3$—$SrTiO_3$

Цель настоящей работы заключалась в более детальном и подробном, чем это было сделано в ранних работах [1—6], исследовании системы твердых растворов сегнетоэлектрика $PbTiO_3$—$SrTiO_3$. Во всех этих исследованиях [1—6] измерения электрических характеристик производились на недостаточно хорошо синтезированных образцах. Кроме того, в работе Смоленского исследования касались только зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для нескольких составов, а в японских работах совершенно не исследовались вопросы, связанные с диэлектрическим гистерезисом, пьезосвойствами и определением величины спонтанной поляризации.

В нашей работе осуществлен более качественный по сравнению со сходными работами синтез образцов системы $PbTiO_3$—$SrTiO_3$ (причем концентрация компонентов изменялась через 10%) и проведены подробные исследования зависимостей от температуры диэлектрической постоянной, тангенса угла диэлектрических потерь, коэффициента линейного расширения, пьезомодуля, а также петель диэлектрического гистерезиса и рассчитанных по ним величин полной поляризации и коэрцитивной силы. Синтез осуществлен в атмосфере паров окиси свинца для всех образцов, исключая чистый $SrTiO_3$. В этих условиях удалось получить образцы с минимальной открытой пористостью при малых потерях окиси свинца.

Данные о потерях окиси свинца, открытой пористости и температурах обжига для образцов различных составов приведены в таблице.

Зависимость потерь окиси свинца и прибыли в весе образцов твердых растворов

Маркировка образцов, % по $SrTiO_3$	t обжига, °С	Потери PbO, % к весу образца	Прибыль в весе после 24 час выдержки в воде
PS-10	1200	1,47	0,70
PS-20	1200	1,24	0,64
PS-30	1220	0,57	0,58
PS-40	1220	0,70	0,50
PS-50	1240	—0,35	0,16
PS-60	1250	—0,135	0,134
PS-70	1300	—0,15	0,00
PS-80	1300	—0,35	0,00
PS-90	1350	—0,53	0,67

Как видно из таблицы, для составов PS-70 и PS-80 (70 и 80% $SrTiO_3$) открытая пористость, в пределах погрешности наших измерений, отсутствует. Максимальные потери окиси свинца составляют 1,5% для состава Pb-10.

Для наиболее интересных в практическом отношении составов Pb-60, PS-70 температура обжига не превышала 1300°, что весьма ценно с точки

зрения технологии приготовления образцов. Таким же образом был произведен синтез образцов для дилатометрических измерений.

Измерения диэлектрической проницаемости ε и тенгенса угла диэлектрических потерь производились при частоте 5 kHz на разработанной нами специальной вакуумной установке, позволяющей вести измерения одновременно на нескольких образцах (по десяти образцов), находящихся в одинаковых температурных условиях.

Результаты измерений представлены на рис. 1.

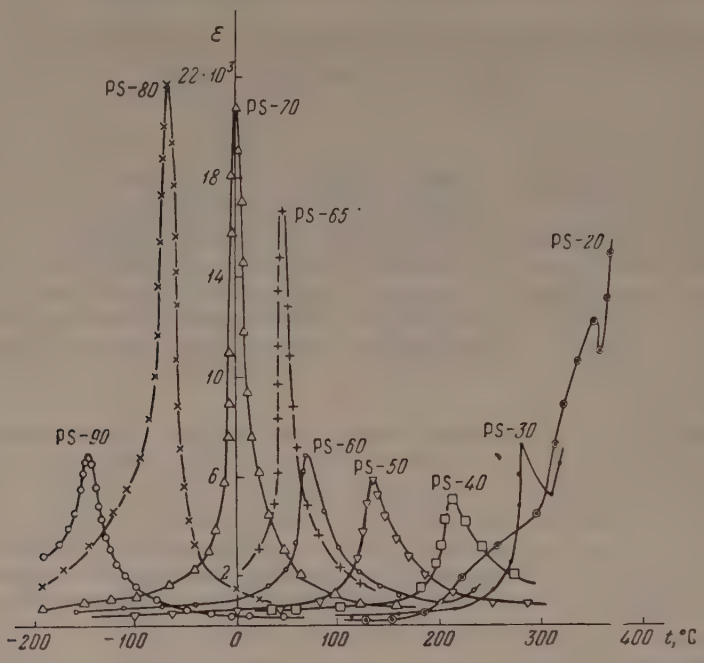


Рис. 1. Зависимость диэлектрической постоянной ε для образцов различных составов твердых растворов системы $PbTiO_3$—$SrTiO_3$ от температуры

Из графика видно, что очень высокими значениями диэлектрической проницаемости — порядка $20 \cdot 10^3$ — обладают составы, содержащие 65, 70 и 80% $SrTiO_3$.

Повышенные значения ε в точке Кюри и выше ее для составов PS-30 и PS-20 объясняются значительным увеличением проводимости образцов при больших, по сравнению с другими образцами, температурах фазовых переходов (300—400°). Каких-либо дополнительных фазовых переходов ни для одного из составов нам обнаружить не удалось при самых тщательных измерениях зависимости ε от температуры.

Зависимость tg δ от температуры для нескольких составов приведена на рис. 2. Из графика видно, что кривые tg δ (t) имеют характерное увеличение значений потерь перед точкой Кюри.

Измерения зависимости относительного удлинения образцов от температуры производились на механо-оптическом дилатометре с постоянной 4600.

Кривые $\frac{\Delta l}{l} = f(t)$ приведены на рис. 3. Как следует из этих кривых, все составы обладают положительной объемной спонтанной электрострикцией, закономерно увеличивающейся по мере увеличения содержания титаната свинца.

Величина коэффициента линейного расширения (рис. 4) твердых растворов для тетрагональной области падает по мере увеличения содер-

кания титаната свинца с $9 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ и сохраняется в пределах $\cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-6}$ для кубической области.

Зависимость полной поляризации от температуры приведена на рис. 5. Из графиков видно, что при увеличении концентрации $PbTiO_3$ в растворах егнетожесткость увеличивается. Так, для составов с содержанием $PbTiO_3$ олее 50% петель гистерезиса получить не удалось даже при очень боль-

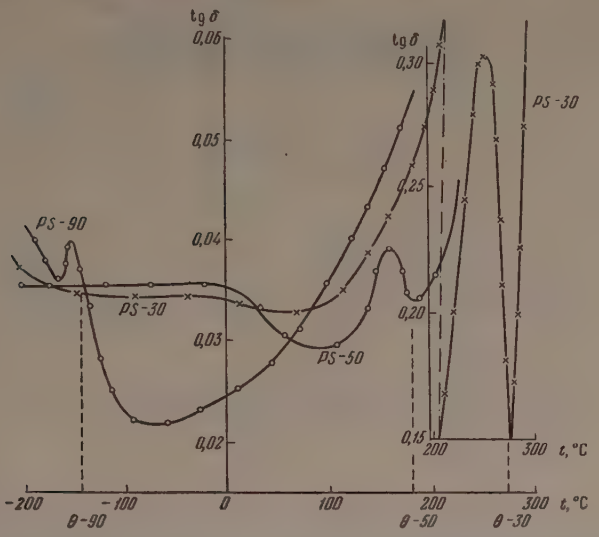


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь tg δ от температуры для образцов составов PS-90, PS-50 и PS-30

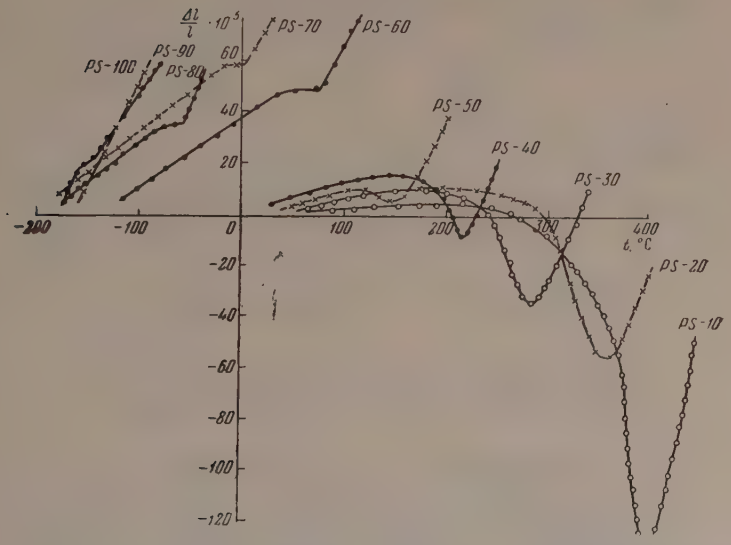


Рис. 3. Зависимость величины относительного удлинения образцов от температуры для образцов различных составов

пих напряженностях приложенного поля (до 37 kV $см^{-1}$). Уменьшение олной поляризации с уменьшением температуры для образца PS-50 рис. 5, *а*) также объясняется значительной сегнетожесткостью. Действительно, как это следует из зависимости ε от напряженности поля при по-

стоянной температуре (рис. 5, *в*), даже при напряженностях поля порядка 30—35 kV $см^{-1}$, соответствующих пробою образцов, еще не наблюдается насыщения поляризации.

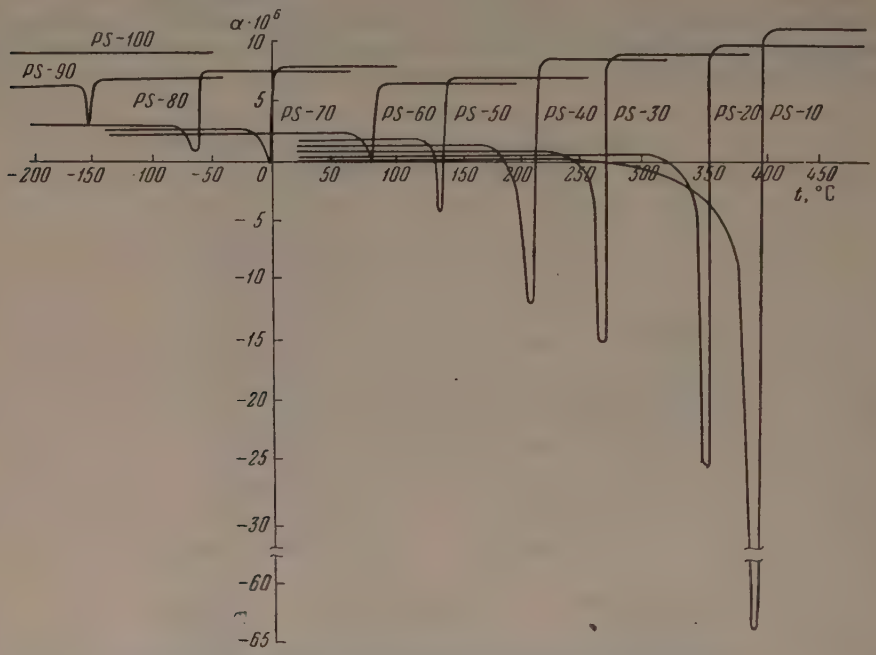


Рис. 4. Зависимость коэффициента относительного удлинения образцов всех составов данной системы от температуры

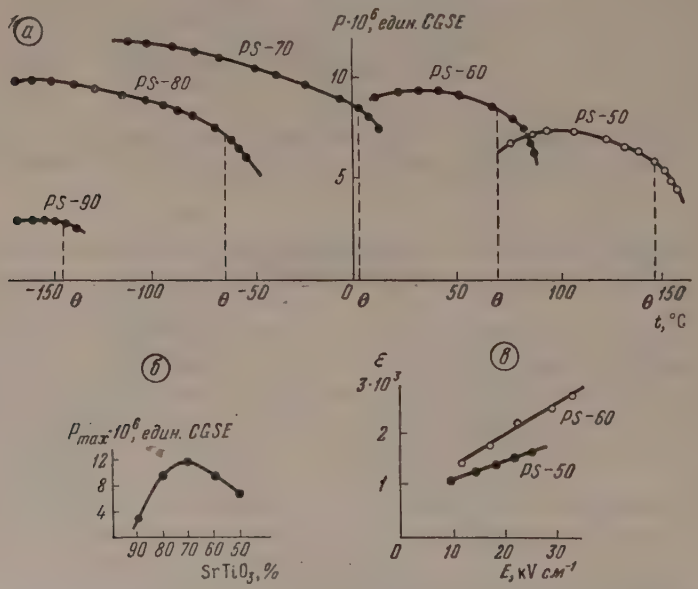


Рис. 5. Зависимость: *а* — полной поляризации P от температуры, *б* — значения P_{max} от концентрации второго компонента, *в* — диэлектрической постоянной ε от напряженности поля при постоянной температуре

Представленная на рис. 5, *б* кривая зависимости полной поляризации от концентрации компонентов имеет четко выраженный максимум, соответствующий составу PS-70; величина максимума составляет $12 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE.

Зависимости пьезомодуля от температуры для составов PS-50, PS-60 PS-70 получены путем снятия соответствующих температурных зави-имостей резонансных и антирезонансных частот на предварительно поля-изованных образцах (рис. 6).

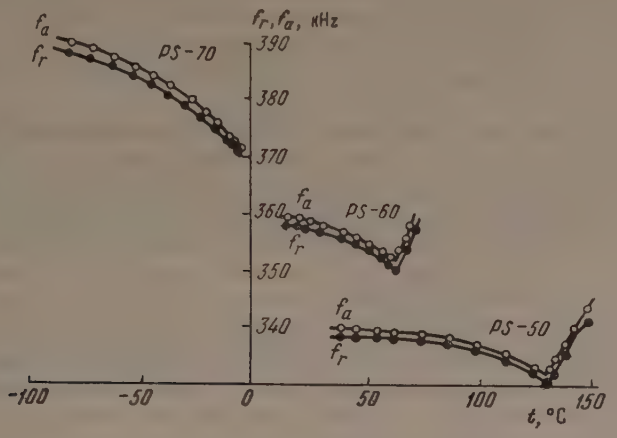


Рис. 6. Зависимость резонансной и антирезонансной частот f_r и f_a для составов PS-70, PS-60, PS-50 от температуры

Величина пьезомодуля, как видно из рис. 7, уменьшается по мере уве-ичения содержания $PbTiO_3$ с $1 \cdot 10^{-6}$ до $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE.

Как нам представляется, образцы составов, содержащие 60÷70% TiO_3 и обладающие высокими значениями диэлектрической проницае-рсти, могут представить значительный технический интерес при исполь-

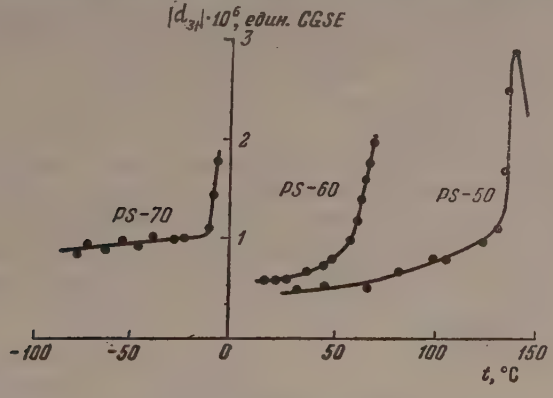


Рис. 7. Зависимость пьезомодуля $|d_{31}|$ для составов PS-70, PS-60, PS-50 от температуры

вании их в качестве чувствительных элементов радиометрических дат-иков для следящих устройств в инфракрасной технике.

Чувствительный элемент, представляющий собой возможно более тон-кую пластинку (порядка 0,1 мм), помещается в эвакуированном баллоне, адежно термостатированном извне при температуре, близкой к точке юри, и изготовленном из материала, прозрачного для требуемой части ектра. При облучении инфракрасной радиацией чувствительный эле-ент, как и в обычных болометрах или термоэлементах, нагревается; изме-няющаяся при этом емкость чувствительного элемента меняет частоту ко-баний контура, в который он включен. Далее, используя либо метод чений, либо иной резонансный способ, путем необходимого усиления

можно получить значительный электрический сигнал, соответствующий весьма малым величинам потока радиации, падающей на элемент.

Чувствительность элемента, как показывают ориентировочные подсчеты, может достигнуть для образца состава 60—70% $SrTiO_3$ величины в $10^{-10} \div 5 \cdot 10^{-11}$ W. При этом предполагается, что чувствительность используемой усилительной схемы по отношению к изменению емкостного параметра составляет 10^{-4}%. Очевидно, что усилитель с подобной чувствительностью для частот порядка $10^6 — 10^7$ Hz может быть выполнен весьма компактным.

Как известно, величина диэлектрической постоянной сегнетоэлектрических материалов не может считаться стабильной, тем более вблизи от точки Кюри. Поэтому необходима искусственная стабилизация чувствительного элемента (кроме температурной стабилизации) по емкости для темнового режима, что может быть сделано в нашем случае сегнетоэлектрического радиометра либо механически — за счет подстройки дополнительной емкости контура в периоды затемнения элемента, либо электрически — путем корректировки (также в периоды искусственного затемнения) дополнительного постоянного поля, приложенного к элементу. Подобная корректировка может быть осуществлена автоматически с использованием выходного электрического сигнала в моменты кратковременных затемнений элемента.

В связи с тем, что в статье затрагивается вопрос о возможности осуществления емкостного сегнетоэлектрического радиометра с использованием твердого раствора составов 60÷70% $SrTiO_3$ и 40÷30% $PbTiO_3$, представляется целесообразным перечислить его принципиальные преимущества перед известными типами радиометрических датчиков.

Такими преимуществами являются:

1) высокая чувствительность, сравнимая или превосходящая чувствительность лучших типов инфракрасных радиометров, полупроводниковых болометров и термоэлементов, а также сверхпроводящих болометров, соответствующая температурам термостатирования, близким к комнатной (температуры термостатирования весьма чувствительных сверхпроводящих болометров составляют обычно — 250÷270°);

2) высокое удельное сопротивление ($10^{11} \div 10^{12}\ \Omega \cdot$ см) и весьма малые потери при высоких частотах; последнее обстоятельство позволяет, очевидно, значительно сократить габариты и вес усилительной аппаратуры по сравнению с эквивалентной усилительной аппаратурой, используемой для любых других типов радиометров, где необходимо усиление постоянного напряжения или пульсирующего напряжения низкой частоты;

3) простота и надежность синтеза материала чувствительного элемента.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Смоленский Г. А., Розгачев К. И., ЖТФ, **24**, 1751 (1954).
2. Bunting E. N., Shelton G. R., Creamer A. S., J. Am. Cer. Soc., **30**, 114 (1947).
3. Смоленский Г. А., ЖТФ, **23**, 3 (1952).
4. Смоленский Г. А., ЖТФ, **20**, 137 (1950).
5. Nomura S., Sawada S., J. Phys. Soc. Japan, **10**, 108 (1955).
6. Shirane G., Hoshino S., Suzuki K., Phys. Rev., **80**, 1105 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. С. ЛУРЬЕ

ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ОТ ВРЕМЕНИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МЕХАНИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ И ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Исследования влияния односторонней механической нагрузки и постоянного электрического поля на диэлектрическую проницаемость поликристаллических сегнетоэлектриков, проведенные в электрических полях различной напряженности, позволили выявить некоторые новые закономерности в поведении сегнетоэлектриков. Нагрузка прикладывалась в направлении поля.

Установлено, что зависимость диэлектрической проницаемости от времени приложения механической нагрузки для неполяризованной сегнетокерамики в слабых электрических полях при температурах ниже точки Кюри имеет резко выраженный нестационарный характер. На рис. 1 приведена зависимость относительного изменения диэлектрической проницаемости на единицу нагрузки $\left(\frac{1}{\Delta P}\cdot\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)$ от времени ее приложения для титаната бария. Давление порядка 10 кГ см$^{-2}$ было приложено в момент времени $\tau = 0$ и снято при $\tau = 1800$ сек.

Как видно из графика, в момент наложения и снятия нагрузки наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости с последующим постепенным уменьшением до значения, близкого к начальному. На рис. 2 пред-

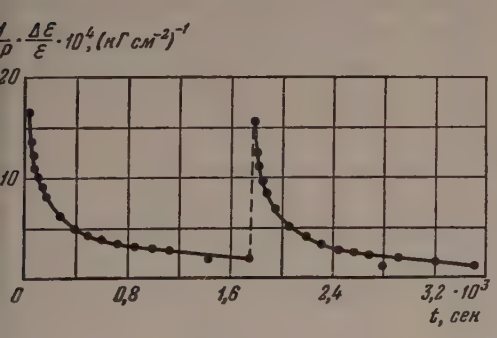


Рис. 1

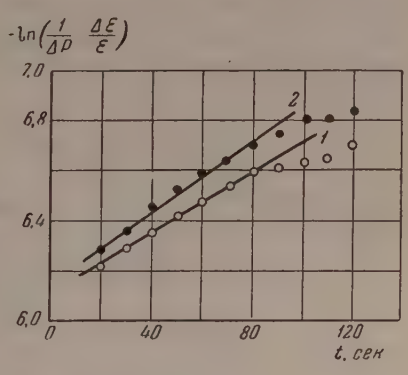


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\frac{1}{\Delta P}\cdot\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ от времени приложения нагрузки для образца $BaTiO_3$ в слабом электрическом поле при $t = 20°$

Рис. 2. Зависимость $-\ln\left(\frac{1}{\Delta P}\cdot\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)$ от времени приложения нагрузки: *1* — нагрузка приложена, *2* — нагрузка снята

ставлена зависимость $-\ln\left(\frac{1}{\Delta P}\cdot\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)$ как функция времени. Для небольших интервалов времени полученные значения $-\ln\left(\frac{1}{\Delta P}\cdot\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)$ удовлетвори-

тельно укладываются на прямую линию. Таким образом, зависимость $\frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = f(\tau)$ приближенно подчиняется закону

$$\left| \frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \right| = A_0 e^{-\alpha\tau},$$

где A_0 — максимальное значение $\frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$, определяемое экстраполяцией логарифмической кривой для времени $\tau = 0$.

При больших значениях τ наблюдается отклонение от экспоненциального закона. Коэффициенты α и α', определяющие скорость уменьшения $\frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ при наложении и снятии нагрузки, различны и изменяются в зависимости от температуры. При увеличении температуры расхождения в коэффициентах α и α' увеличиваются (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость относительного изменения диэлектрической проницаемости на единицу давления и коэффициентов, определяющих скорость этого изменения от температуры

t, °C	Нагрузка приложена		Нагрузка снята	
	$A_0 \cdot 10^4$, $(кГ\ см^{-2})^{-1}$	$\alpha \cdot 10^{-4}$, $сек^{-1}$	$A_0' \cdot 10^4$, $(кГ\ см^{-2})^{-1}$	$\alpha' \cdot 10^4$, $сек^{-1}$
—195	8,4	110	8,4	110
+20	9,0	41	8,6	63
+60	6,7	43	5,8	103
+100	6,1	32	2,2	220
+200	—2,2	—	—	—

При температурах, лежащих выше точки Кюри, имеет место обычная стационарная зависимость диэлектрической проницаемости от времени приложения нагрузки: коэффициент $\frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} < 0$ и не зависит от времени (рис. 3). Описанный выше эффект имеет место как для чистого титаната бария, так и для его различных твердых растворов.

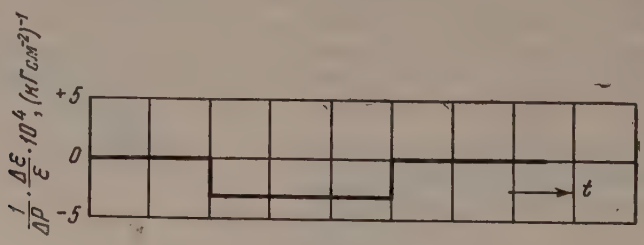


Рис. 3. То же, что на рис. 1, но при $t = 150°$

Исследование зависимости $\frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ от напряженности переменного электрического поля показывает, что при увеличении напряженности поля происходит переход от нестационарного процесса к стационарному, для $\frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} < 0$ при $t \gtrless 0$. Этот переход имеет место в узком интервале напряженностей, что позволяет определить некоторые средние значения критической напряженности поля $E_{кр}$, при которых происходит переход от нестационарного процесса к стационарному. Коэффициент $\frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ при

тационарном процессе имеет слабо выраженный максимум в области максимума $\varepsilon(E_{\sim})$. В табл. 2 приведены значения $E_{кр}$ и максимальные величины оэффициента $\frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ для различных сегнетоэлектриков. Измерения роведены при температуре 20°.

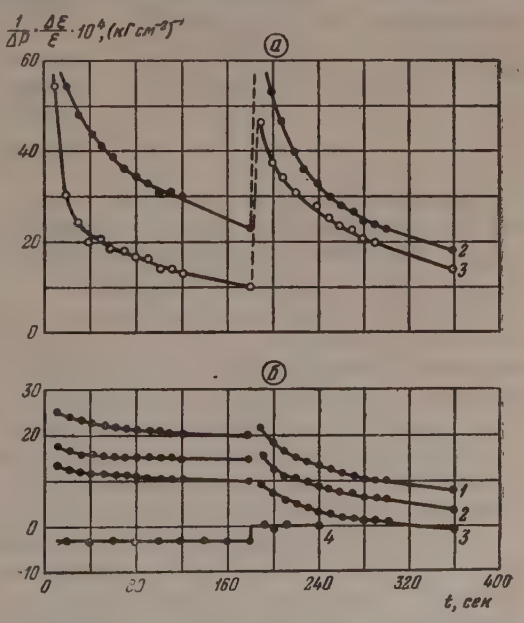
Таблица 2

Значения напряженности переменного электрического поля, при котором нестационарный процесс переходит в стационарный и максимальные значения относительного изменения ε на единицу давления для разных диэлектриков на основе титаната бария

Состав, %мол	$E_{кр}$, V см$^{-1}$	$\frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \cdot 10^4$, (кГ см$^{-2}$)$^{-1}$
$BaTiO_3$	2000	4
95% $BaTiO_3$ + 5% Pb_3O_4 *	2800	—(мало)
80% $BaTiO_3$+20% $SrTiO_3$	2500	— »
85% $BaTiO_3$+15% $BaZrO_3$	1100	6
95% $BaTiO_3$+ 5% $BaSnO_3$	1000	18
92% $BaTiO_3$+ 8% $BaSnO_3$	900	25
91% $BaTiO_3$+ 9% $BaSnO_3$	450	32
90% $BaTiO_3$+10% $BaSnO_3$	500	50
89% $BaTiO_3$+11% $BaSnO_3$	950	23

С увеличением температуры $E_{кр}$ уменьшается. Критическая напряженность поля значительно уменьшается после тренировки образца в сильном лектрическом поле ($E_{\sim} > E_{кр}$), однако этот эффект последействия быстро счезает.

Результаты исследования зависимости диэлектрической проницаемости от времени приложения нагрузки для поляризованных образцов показывают, что для них, как и для еполяризованных образцов, в лабых полях при $t < \theta$ также меет место нестационарное изенение диэлектрической проицаемости (кривые *2* и *3*, рис. *а*). Подача на образец сильно-



ис. 4. Зависимость $\frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ от времени приложения нагрузки и температуры для поляризованного образца % $BaTiO_3$+ 10 % $BaSnO_3$: *а* — з постоянного поля, *б* — при постоянном поле 11 kV см$^{-1}$, *1* — = 20°, *2* — t = 30°, *3* — t = 40°, *4* — t = 90°

подполяризующего поля приводит к значительной стабилизации процесса во времени (кривые *1—3*, рис. 4, *б*). Однако, в отличие от стационар-

* Приведен состав исходных компонентов в весовых процентах, для остальных ставов — в молярных процентах.

ного процесса в сильных переменных полях, в этом случае

$$\frac{1}{\Delta P}\cdot\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\begin{cases}>0 & \text{при } t<\theta,\\ <0 & \text{при } t>\theta.\end{cases}$$

Было исследовано также импульсное воздействие постоянного электрического поля на диэлектрическую проницаемость сегнетоэлектриков. Использовались прямоугольные импульсы большой длительности (до нескольких минут). Наблюдавшиеся при этом явления вполне аналогичны явлениям, происходящим при механическом сжатии. В слабых переменных полях при температурах ниже точки Кюри в момент наложения и снятия постоянного поля наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости с последующим уменьшением (кривая *1*, рис. 5) по закону:

$$\left|\frac{1}{\Delta E_-}\cdot\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right| = B_0 e^{-\beta\tau}.$$

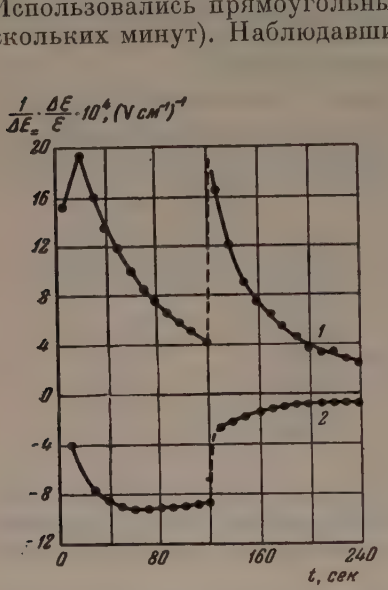


Рис. 5. Зависимость $\frac{1}{\Delta E_-}\cdot\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ от времени приложения постоянного электрического поля и температуры для образца 90 % $BaTiO_3$ + 10 % $BaSnO_3$: *1* — $t = 20°$, *2* — $t = 60°$

При температурах выше точки Кюри имеет место стационарная зависимость ε (E_-). При этом $\frac{1}{\Delta E_-}\cdot\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}<0$ (кривая *2*, рис. 5).

Необходимо отметить, что при постепенном изменении напряженности постоянного поля со скоростью, не превышающей 20÷30 V см$^{-1}$ сек$^{-1}$, нестационарный эффект отсутствует.

С увеличением напряженности переменного поля, как и в случае механической нагрузки, происходит переход от нестационарного процесса к стационарному, для которого $\frac{1}{\Delta E_-}\cdot\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}<0$ при $t\gtrless\theta$.

Критическая напряженность поля в гораздо большей степени, чем для случая механической нагрузки, зависит от предшествующей истории образца, ввиду чего произвести точную количественную оценку значений $E_{кр}$ не представилось возможным.

Изложенные выше результаты могут быть качественно объяснены с точки зрения доменной структуры сегнетоэлектриков. Известно, что слабое переменное поле вызывает только частичную переориентацию спонтанных областей (домены 180°-ной ориентации) — значительный процент общего числа доменов слабыми переменными полями не переориентируется.

Можно предположить, что механический или электрический импульс, суммируясь с соответствующей фазой переменного напряжения, возбуждает движение некоторой части этих доменов, что приводит к увеличению ориентационной поляризации и, следовательно, к увеличению диэлектрической проницаемости. При этом эффект не должен зависеть от знака изменения механической нагрузки или поля. Последующее экспоненциально уменьшение ε происходит вследствие постепенного восстановления доменной структуры, близкой к первоначальной, наиболее энергетически выгодной. Наряду с этим на кристаллическую решетку сегнетоэлектриков действует постоянная деформирующая сила, затрудняющая переориентацию доменов и приводящая к постоянному, не зависящему от времени, уменьшению диэлектрической проницаемости (стационарный эффект). Очевидно

то процентное соотношение этих двух эффектов будет изменяться с изме-
ением напряженности переменного поля, вследствие изменения количе-
тва ориентируемых полем доменов, и в сильных полях должен преобла-
ать стационарный эффект. Наличие двух эффектов приводит к отклоне-
ию от экспоненциальности при больших значениях времени. Критиче-
кая напряженность должна быть тем ниже, чем больше электрическая
елинейность образца, что подтверждается экспериментальными данны-
и. Уменьшение критической напряженности при повышении температу-
ы происходит благодаря увеличению сегнетомягкости образца с прибли-
жением к точке Кюри. Уменьшение критической напряженности в ре-
ультате обработки образца сильным переменным полем является след-
твием увеличения 180°-ных ориентаций доменов (процесс «формовки»).
Влияние механической нагрузки при подаче сильного поляризующего
оля может быть объяснено как результат некоторого разупорядочения
оменов. Поскольку до наложения нагрузки домены весьма жестко ориен-
ированы поляризующим полем, такое разупорядочение должно при-
одить к увеличению диэлектрической проницаемости. При этом некото-
рое уменьшение чувствительности сегнетокерамики к нагрузке с повыше-
ием температуры объясняется увеличением поляризующего действия по-
тоянного поля.

Таким образом все экспериментально полученные результаты подтверж-
дают предположение об ориентационном механизме явления.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт методики и техники разведки

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

К. А. МИНАЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ УЛЬТРАЗВУКА ИЗ КРИСТАЛЛОВ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

Известно, что одним из основных требований, предъявляемых в акустике к излучателю, является требование определенной характеристики направленности излучения. Весьма важно в большинстве практических приложений иметь так называемый поршневой излучатель, все точки поверхности которого колеблются синфазно, вследствие чего излучение звука происходит в направлении, перпендикулярном к плоскости пластинки. Реальные излучатели, как известно, лишь приближаются к поршневому.

Предметом настоящего исследования были излучатели, изготовленные из сегнетовой соли. На практике часто для излучения (приема) ультразвука пользуются пластинками так называемых L-срезов (рис. 1).

Этот срез теоретически был найден Кэди [1] на основании следующих соображений: пьезоэлектрический модуль d'_{33}, характеризующий продольный пьезоэффект (при приложении электрического поля $E_{z'}$), имеет максимальное значение для такой ориентации среза, при которой нормаль z' к плоскости среза составляет равные углы с кристаллографическими осями XYZ:

$$d'_{33} = \alpha_{31}\alpha_{32}\alpha_{33}(d_{14} + d_{25} + d_{36}),$$

где α_{31}, α_{32}, α_{33} — направляющие косинусы нормали, а d_{14}, d_{25}, d_{36} — пьезоэлектрические модули сегнетовой соли. Таким образом, d'_{33} имеет максимальное значение при

$$\alpha_{31} = \alpha_{32} = \alpha_{33} = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Коль скоро L-срез имеет максимальный продольный пьезоэффект (т. е. при приложении переменного электрического поля пластинка L-среза деформируется по толщине), его стали применять в качестве излучателя (приемника) ультразвука. Однако было замечено, что излучение L-среза не всегда происходит в направлении, перпендикулярном к плоскости излучателя: на некоторых частотах такие излучатели дают косые характеристики направленности, т. е. излучают вбок. Это обстоятельство вызвано, как было выяснено, тем, что пластинка L-среза при приложении переменного электрического поля $E_{z'}$ испытывает не только колебания по толщине, но и другие типы колебаний — простые и сложные. На рис. 2 показаны деформации пластинки L-среза, вычисленные теоретически (пунктиром нанесена первоначальная недеформированная пластинка, тонкие сплошные линии изображают деформации по толщине, длине и ширине, жирные линии — результирующие деформации). Сложение колебаний простых типов, существующих одновременно, приводит к тому, что излучающая поверхность колеблется несинфазно. Последнее обстоятельство не может не влиять на характер излучаемого звукового поля.

Перед нами стояла задача, которую можно сформулировать следующим образом: найти срез, обладающий продольным пьезоэффектом, который был бы по возможности свободен от колебаний, мешающих поршневому излучению.

Исходя из общих уравнений пьезоэффекта для повернутых срезов и полагая пьезоэлектрические модули, определяющие возникновение деформаций сдвига пластинки по толщине (s'_4 и s'_5), равными нулю ($d'_{34} = 0$, $d'_{35} = 0$), мы получили срез, ориентация которого определяется следующими направляющими косинусами нормали к данному срезу:

$$\alpha_{31} = \sqrt{\frac{d_{25} + d_{36}}{2(d_{14} + d_{25} + d_{36})}},$$

$$\alpha_{32} = \sqrt{\frac{d_{14} + d_{36}}{2(d_{14} + d_{25} + d_{36})}},$$

$$\alpha_{33} = \sqrt{\frac{d_{14} + d_{25}}{2(d_{14} + d_{25} + d_{36})}}.$$

Практически, однако, из сегнетовой соли такой срез сделать нельзя, так как один из направляющих косинусов, именно α_{31}, получается мнимым.

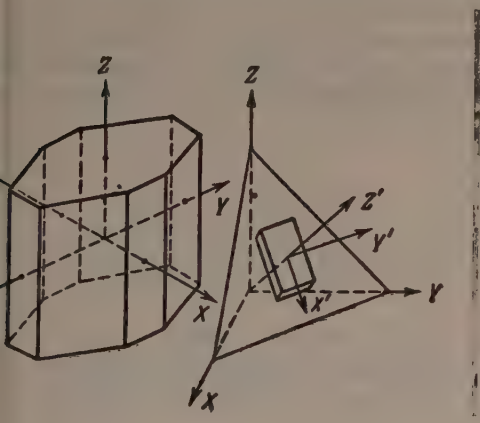


Рис. 1

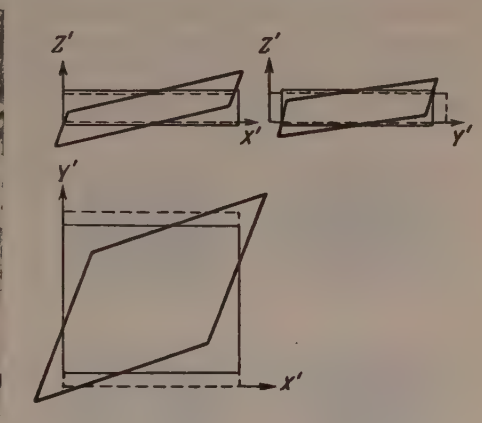


Рис. 2

Рис. 1. Ориентировка L-среза в кристалле сегнетовой соли

Рис. 2. Деформации пластинки L-среза в общем случае при статических нагрузках

Но не исключено, что другие кристаллы класса 2 : 2, имея иную комбинацию знаков пьезоэлектрических модулей, могут служить материалом для изготовления подобных срезов.

Таким образом, теоретически мы показали, что в сегнетовой соли не может быть получен срез, обладающий продольным пьезоэффектом и свободный от сдвиговых деформаций. Дальнейшую работу мы проводим в направлении исследования L-среза с целью улучшения его характеристик направленности. В настоящей работе описано одно из направлений этого исследования, а именно сопоставление форм колебания излучающей поверхности со звуковым полем. Метод заключается в том, что для каждой резонансной частоты излучателя, а следовательно, для каждой свойственной данной частоте конфигурации излучающей поверхности, находится соответствующая характеристика направленности излучателя (приемника). Характер колебания излучающей поверхности устанавливается при помощи фигур Хладни.

Ниже мы приводим пример такого сопоставления. Круглая пластинка L-среза (диаметр 6,8 см, толщина 0,9 см) на низких частотах (примерно до 20 kHz) испытывает изгибные колебания, которые можно обнаружить при помощи кварцевого песка по фигурам Хладни (рис. 3). Резонансные частоты изгибных колебаний вследствие анизотропии изучаемых пластинок отличаются, конечно, от теоретически рассчитанных частот для изотропных пластин, хотя сами фигуры Хладни и порядок следования их друг за другом совпадают с картиной колебания изотропных пластин. В таблице приведено сравнение отношения экспериментально измеренных резонансных частот к основной резонансной частоте с теоретически рассчитанными для изотропных пластин.

Сравнение отношений экспериментально измеренных резонансных частот к основной резонансной частоте с теоретически рассчитанными для изотропных пластин

Отношение частот*	f_{20}/f_{20}	f_{01}/f_{20}	f_{30}/f_{20}	f_{11}/f_{20}	f_{40}/f_{20}
Для изотропных пластин	1	1,61	2,31	3,7	4,04
Для L-срезов	1	1,56	1,88	2,81	3,3

Из таблицы видно, что изгибные резонансы кристаллических пластин сдвинуты в область низких частот. Кроме того, для кристаллических пластин характерно, что данной конфигурации колеблющейся излучающей поверхности, т. е. данной фигуре Хладни, соответствует не одна резонансная

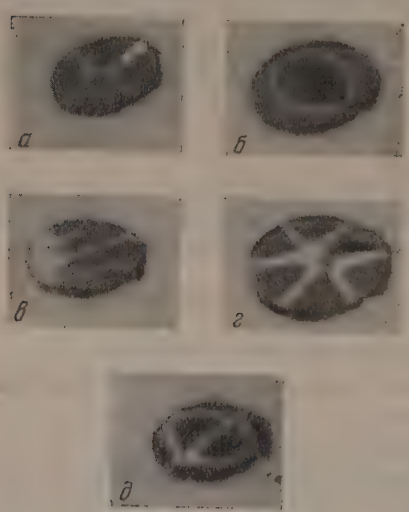


Рис. 3. Фигуры Хладни, получающиеся на поверхности L-среза при частоте изгибных колебаний: $а$ — f_{20}= 6,9, $б$ — f_{01}= 10,8, $в$ — f'_{30}= 12, $г$ — f_{30}= 13, $д$ — f'_{11}= 19,5 kHz

частота, как в изотропной пластинке, а несколько, причем с изменением частоты фигура Хладни поворачивается относительно оси, перпендикулярной к плоскости пластинки. Например, резонансной частоте f_{30} = = 13 kHz (три узловых диаметра) предшествует резонансная частота f_{30}' = = 12 kHz с аналогичной фигурой Хладни, но повернутой относительно первой на некоторый угол (см. рис. 3, $в$, $г$). Это можно объяснить тем, что в данном колебании, резонансная частота которого f_{ij} пропорциональна $\sqrt{C_{kl}}$ (где C_{kl} — соответствующий модуль упругости), участвует не постоянный модуль упругости, но модуль, величина которого зависит от направ-

* Здесь f_{ij} — резонансные частоты, где i — число узловых диаметров, j — число узловых колец; i принимает значения 0, 1, 2, 3, 4; j принимает значения 0, 1.

ения. Для рассматриваемой пластинки на резонансной частоте, соответствующей четырем узловым диаметрам, фигура Хладни получается четкая, так как присоединяется сильное сдвиговое колебание; появляются «области вращения», искажающие фигуру Хладни. Возникновение «областей вращения» (т. е. вращение кварцевого песка в некоторых местах) можно объяснить либо сдвигами, либо близостью двух соседних резонансов.

Мы проводили исследование на большом числе квадратных и круглых образцов (около 25 штук) различных толщин (0,1÷1 см). Отношение частот (см. таблицу) для всех образцов примерно сохраняется; порядок перехода от одной фигуры Хладни к следующей не нарушается. При помощи фигур Хладни нам удалось исследовать характер колебания поверхности пластинки в частотном диапазоне 3÷30 kHz.

Мы провели также исследование звуковых полей в соответствующем диапазоне на частотах, для которых известен характер колебания излучающей поверхности, т. е. сняты фигуры Хладни. Блок-схема соответствующей установки представлена на рис. 4.

Излучающую пластинку помещают на тонкой резиновой пленке, что дает возможность изучать свободные колебания пластинки. Приемник звука жестко закреплен над излучателем. Излучатель может поворачиваться

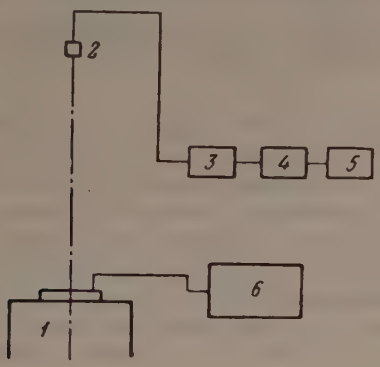


Рис. 4

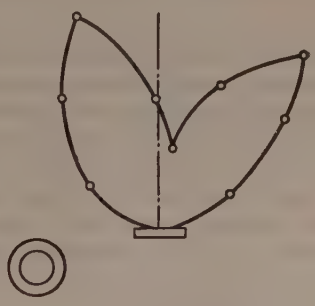


Рис. 5

Рис. 4. Блок-схема установки для исследования звуковых полей L-среза: *1* — излучатель, *2* — приемник, *3* — усилитель, *4* — фильтр, *5* — индикатор, *6* — генератор

Рис. 5. Характеристика направленности звука одной из исследованных пластин L-среза на частоте f_{01}= 10,8 kHz; слева дана схема излучающей пластинки (один узловой круг)

носительно горизонтальной оси. Изменяя наклон излучающей пластинки, мы фиксируем соответствующее показание индикатора (ламповый вольтметр или осциллограф) и таким образом строим плоскую характеристику направленности. Кроме того, излучатель может вращаться относительно вертикальной прямой, проходящей через центры излучателя и приемника, что дает возможность составить представление о пространственной характеристике направленности звука. Расстояние между излучателем и приемником — 1,12 м. В качестве излучателя служит описанная выше круглая пластинка L-среза.

Первая основная резонансная частота изгибных колебаний, соответствующая двум узловым диаметрам, для данной пластинки равна f_{20}= 6,9 kHz (рис. 3, *а*).

Для второй резонансной частоты изгибных колебаний, соответствующей одному узловому кругу, f_{01}= 10,8 kHz (см. рис. 3, *б*), характеристика направленности приведена на рис. 5. На излучатель подавалось напряже-

ние $U = 60$ V. Пространственная характеристика направленности представляет собой фигуру вращения.

Звуковое поле, соответствующее следующей резонансной частоте $f_{30} = 13$ kHz (3 узловых диаметра, см. рис. 3, *г*), изображено на рис. 6.

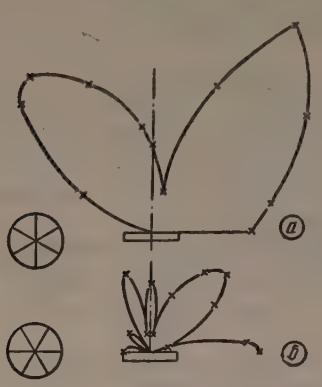


Рис. 6

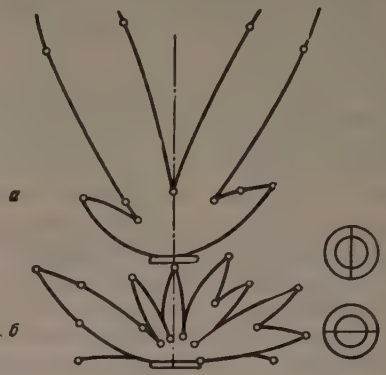


Рис. 7

Рис. 6. То же, что на рис. 5, но на частоте $f_{30} = 13$ kHz

Рис. 7. То же, что на рис. 5, но на частоте $f_{11} = 19{,}5$ kHz; справа схема излучающей пластинки (один узловой круг и один узловой диаметр)

На излучатель подается напряжение $U = 60$ V. Пространственную характеристику направленности можно себе представить так: в зависимости от угла поворота излучателя относительно вертикальной оси (угол поворота равен 360°/12) изменяется соответственно вид плоской характеристики, т. е. если один из узловых диаметров лежит в одной плоскости со снятой характеристикой, то последняя имеет вид, изображенный на рис. 6, *б*; если же один из узловых диаметров перпендикулярен к плоскости характеристики, то характеристика имеет вид, изображенный на рис. 6, *а*. Для случая *б* интенсивность излучения по сравнению со случаем *а* уменьшается в три-четыре раза.

Четвертой резонансной частоте $f_{11} = 19{,}5$ kHz (1 узловой диаметр и 1 узловой круг, см. рис. 3, *д*) соответствует звуковое поле, показанное на рис. 7. На излучатель подается напряжение $U = 40$ V. Пространственная характеристика, как и в предыдущем случае, изменяется в зависимости от угла поворота излучателя относительно вертикальной оси (угол поворота равен 360°/4): если узловой диаметр лежит в одной плоскости с характеристикой, последняя имеет вид, изображенный на рис. 7, *б*; если же плоскость характеристики перпендикулярна к узловому диаметру, то характеристика имеет вид, изображенный на рис. 7, *а*. Интенсивность излучения в случае *б* падает в 3—4 раза. На рисунках 5—7 крестиками отмечены экспериментальные точки.

В промежутках между частотами изгибных резонансов излучения не наблюдалось. Описанный эксперимент проводился для большого числа пластинок (порядка 25 штук) L-среза различных размеров и толщин.

Выводы

1. Теоретический расчет показывает, что для сегнетовой соли нельзя изготовить срез, обладающий продольным пьезоэффектом и в то же время свободный от деформаций сдвига по толщине пластинки, изготовленной из данного среза. Однако для других кристаллов класса симметрии 2 : 2, с другой комбинацией знаков пьезоэлектрических модулей d_{14}, d_{25}, d_{36} изготовление такого среза может оказаться возможным.

2. Описанные выше опыты показали, что можно однозначно связать вуковое поле данного излучателя (приемника) с распределением амплитуд на его колеблющейся поверхности.

3. Проведенный эксперимент позволяет надеяться на возможность улучшения характеристики направленности *L*-среза и намечает пути этой работы.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую признательность А. В. Шубникову, С. Н. Ржевкину и В. А. Копцику за ценные замечания и интерес, проявленный к настоящей работе.

Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

. Cady W. G., Proc. Phys. Soc., 49, 646 (1937).
. Мэзон У., Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике.—ИЛ, М., 1952.
. Гутин Л. Я., Изв. электропром. слабых токов, *1*, 46; *2*, 50 (1941).
. McLachlan N. W., Loudspeakers.— Oxford, 1934.
. Solc Ivan, Československ. J. Phys., 5, 2 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Р. Е. ПАСЫНКОВ и В. В. ВИНОГРАДОВ

СТАБИЛИЗОВАННЫЕ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Одним из наиболее важных практических применений сегнетоэлектрических материалов в технике является их использование для изготовления различных электроакустических преобразователей.

Пьезокерамика (поликристаллический $BaTiO_3$ и некоторые его твердые растворы) имеет высокую эффективность в режиме излучения и приема, не требует затраты мощности на поляризацию, как это имеет место у преобразователей, изготовленных из никеля. Существенным преимуществом пьезокерамики является сравнительная простота ее изготовления, позволяющая получать из нее достаточно прочные и устойчивые к внешним воздействиям детали разнообразной конфигурации (призмы, цилиндры, сферы).

Однако, несмотря на то, что первые попытки использования титаната бария в электроакустике как у нас, так и за границей дали положительные результаты, оставался невыясненным ряд существенных вопросов, обусловленных особенностями пьезокерамики как сегнетоэлектрика и вызывающих опасения относительно возможности широкого использования пьезокерамических излучателей и приемников. Эти вопросы сводятся к следующему.

1. Титанат бария имеет три точки фазовых переходов, одна из которых расположена вблизи температуры 12°, т. е. в области рабочих температур преобразователей. Влияние этого низкотемпературного перехода на пьезоэлектрические свойства до последнего времени было мало изучено и почти совершенно не был исследован вопрос о его влиянии на параметры электроакустических преобразователей. Известно, однако, что в точке этого фазового перехода имеет место значительная нестабильность этих параметров. Таким образом возникает необходимость более подробного рассмотрения этого вопроса и нахождения методов стабилизации параметров электроакустических преобразователей.

2. Пьезоэлектрические параметры титаната бария зависят от величины остаточной поляризации. Так как поляризованное состояние керамики энергетически менее устойчиво, чем неполяризованное, возникают опасения в устойчивости этих параметров по отношению к внешним воздействиям (ударам, вибрациям, действию температуры, электрических полей и т. д.).

3. До настоящего времени не определены область линейности пьезокерамического преобразователя и потери на гистерезис различных пьезокерамических материалов, в значительной степени определяющие коэффициент полезного действия и максимально реализуемую удельную мощность преобразователей.

Для решения поставленных вопросов было произведено исследование свойств титаната бария и некоторых его твердых растворов, выбранных, исходя из следующих соображений.

Поликристаллический титанат бария в точке низкотемпературного фазового перехода (12°) имеет максимумы диэлектрической проницаемости и пьезомодуля и минимумы резонансной частоты, скорости звука и модуля Юнга. В то же время при использовании пьезокерамики в преобразователях необходима температурная стабильность параметров преобразователей в широких пределах (иногда $-40 \div +40°$). Эффективным методом ста-

билизации является смещение второго фазового перехода за пределы области рабочих температур. Это осуществляется добавлением к титанату бария некоторых компонентов, образующих с ним твердые растворы. Из литературных данных [1] известно, что наиболее интересны с точки зрения стабилизации твердые растворы титаната бария с титанатами свинца и кальция. Например, у твердого раствора титаната бария с 6% титаната кальция точка второго фазового перехода находится при —50°, т. е. на 60° ниже, чем у $BaTiO_3$.

В связи с этим нами был исследован ряд твердых растворов, имеющих различное процентное содержание свинца и кальция, а также составы с 10% $SrTiO_3$ и с 6% $BaSnO_3$ — всего около 20 составов.

Температурные характеристики материалов определялись путем снятия температурных зависимостей резонансных и антирезонансных частот и диэлектрической проницаемости, измеренных на экспериментальных образцах установленного размера (удобными оказались размеры $21\times5\times2$ и $13\times7\times5$ мм). Измерения проводились на специально собранной схеме, причем зависимости всех параметров от температуры для повышения точности эксперимента снимались одновременно. Погрешность всех измерений не превышала 0,1%. По полученным данным рассчитывались модуль Юнга $E_Ю$, скорость звука c и пьезомодули d_{33} и d_{31}.

Для того чтобы сравнить абсолютные величины и температурный ход значений электроакустических параметров преобразователей, изготовленных из керамики различного состава, и таким образом решить вопрос о целесообразности применения того или иного состава, недостаточно знать величины и температурный ход диэлектрической проницаемости, пьезомодуля, резонансной частоты и т. д. Такая оценка возможна лишь при учете всего комплекса измеряемых величин, иначе говоря, необходимо при помощи этих параметров рассчитать и построить температурные зависимости величин, характеризующих электроакустические параметры преобразователей: удельную акустическую мощность и чувствительность. При этом удобно строить характеристики величин, содержащих параметры, зависящие только от температуры и состава керамики и не зависящие от геометрических размеров и типа преобразователя.

Необходимо указать, что полученные таким образом характеристики удельной акустической мощности и чувствительности характеризуют лишь те температурные изменения, которые имели бы место, если бы резонансная частота не зависела от температуры. Так как в действительности резонансная частота «уходит», эти изменения оказываются более значительными. Величина этих изменений зависит от декремента затухания, т. е. от геометрии преобразователя, и учесть их в общем случае не представляется возможным. Косвенной характеристикой этих изменений является температурный ход резонансной частоты. Он показан на рис. 1 для трех составов пьезокерамики, представляющих, как показали исследования, наибольший интерес: $BaTiO_3$, $BaTiO_3$ + 6% $CaTiO_3$ и $BaTiO_3$+ 8% $CaTiO_3$ + 4% $PbTiO_3$, а также, в целях сравнения, — для магнитострикционного преобразователя из никеля. Зависимость приведена в виде процентного изменения $f_{рез}$ относительно ее значения f_0 при $t = 0°$.

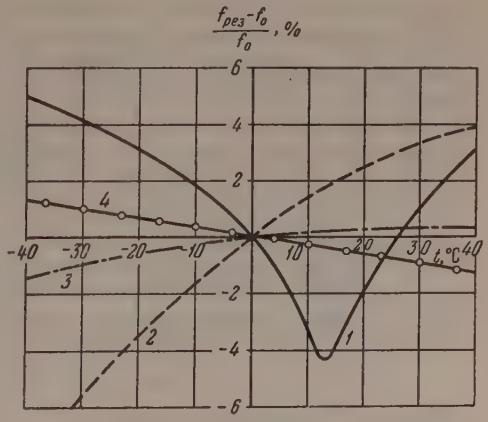


Рис. 1. Зависимость резонансной частоты сегнетоэлектриков от температуры: *1* — $BaTiO_3$, *2* — $BaTiO_3$ + 6 % $CaTiO_3$, *3* — $BaTiO_3$ + 8% $CaTiO_3$ + 4% $PbTiO_3$, *4* — никелевый преобразователь

Таблица 1

Сравнение температурного хода изменения отношения $\frac{f_{рез}-f_0}{f_0}$ в % для трех составов пьезокерамики

Интервал, °С	$BaTiO_3$	$BaTiO_3$+ +6 % $CaTiO_3$	$BaTiO_3$+ +8 % $CaTiO_3$+4 % $PbTiO_3$
−40÷+40	9	11,5	1,9
0÷+30	5,5	2,8	0,4
0÷+10	0,40	0,10	0,01

На рис. 2 приведена зависимость параметра, характеризующего чувствительность сегнетоэлектрика (для тех же составов, что и на рис. 1) при использовании продольного пьезоэффекта $\left(\frac{d_{33}}{\varepsilon}\right)$ и поперечного пьезоэффекта $\left(\frac{d_{31}}{\varepsilon}\right)$. Легко видеть, что стабилизованные составы обеспечивают бо́льшую чувствительность преобразователя, чем один $BaTiO_3$.

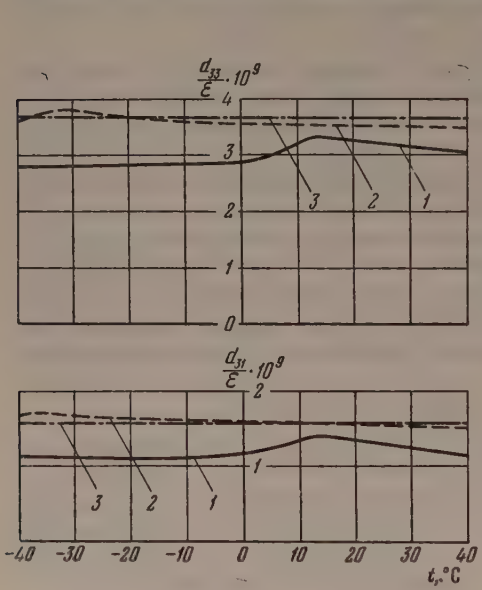


Рис. 2

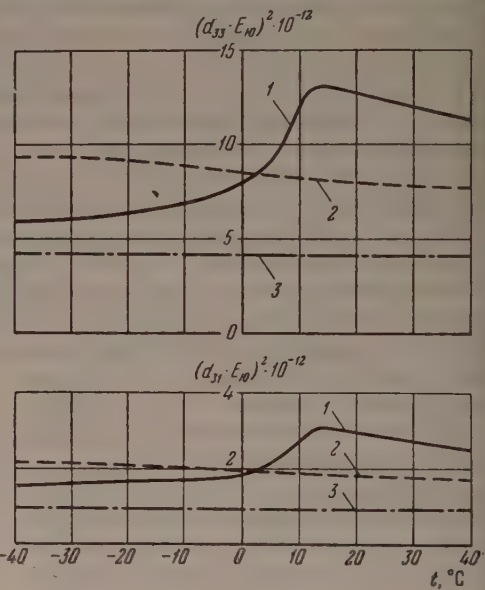


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость параметра, характеризующего чувствительность сегнетоэлектриков от температуры (нумерация кривых та же, что на рис. 1)

Рис. 3. Зависимость параметра, характеризующего удельную акустическую мощность, сегнетоэлектриков от температуры (нумерация кривых та же, что на рис. 1)

На рис. 3 приведена зависимость параметров, характеризующих удельную акустическую мощность ($d_{33}^2\cdot E_{ю}^2$ — продольный, $d_{31}^2\cdot E_{ю}^2$ — поперечный пьезоэффект), от температуры. Хорошо видна резкая нестабильность удельной акустической мощности у $BaTiO_3$ (которая еще усугубляется «уходом» резонансной частоты) и хорошая стабилизация для других составов. Однако эта стабилизация получена ценой большого уменьшения абсолютной величины мощности, излучаемой при заданном электрическом поле, особенно у тройной системы.

Полное сравнение различных видов керамики в режиме излучения может быть сделано лишь при учете потерь на гистерезис. Определение величины этих потерь производилось на гистерезиографе путем наблюдения

висимости заряда сегнетоэлектрика от приложенного переменного напряжения $q=f(U_{\sim})$. Как известно, площадь фигуры на экране гистерезиграфа представляет собой при правильной предварительной фазировке энергию потерь за цикл A. Эта величина, так же как и мощность потерь, зависит от объема образца и от приложенного к нему поля. Поэтому для характеристики керамики мы ввели «удельную энергию потерь» A_0, равную

$$A_0 = \frac{A}{vE^2} [\text{J V}^{-2}\ \text{см}^{-1}],$$

где A — энергия потерь за цикл, v — объем образца, E — приложенное электрическое поле. A_0 не зависит ни от размеров и формы образца, ни от величины приложенного поля и характеризует суммарные активные потери данного материала.

Таблица 2

Удельная энергия потерь для некоторых составов сегнетокерамики

Состав	A_0, 10^{-10} J V^{-2} см$^{-1}$
$BaTiO_3$	0,8
$BaTiO_3$+6 % $CaTiO_3$	0,3
$BaTiO_3$+8 % $CaTiO_3$+ +4 % $PbTiO_3$	0,15
$BaTiO_3$+10 % $SrTiO_3$	4,5
$BaTiO_3$+ 6% $BaSnO_3$	3,0

Путем измерения величины A_0 у большого числа образцов различных партий были определены ее средние значения для каждого состава, что дает возможность рассчитывать потери на гистерезис (или эквивалентное сопротивление потерь) для керамической детали любого состава и размера при любой напряженности поля, если только последняя не превышает предела линейности (2—3 kV см$^{-1}$). В табл. 2 приведены удельные энергии потерь для некоторых составов.

Измерения, проведенные непосредственно в звуковом поле, показали, что область линейности пьезокерамических преобразователей простирается во всяком случае примерно до значения электрического поля 4 kV см$^{-1}$.

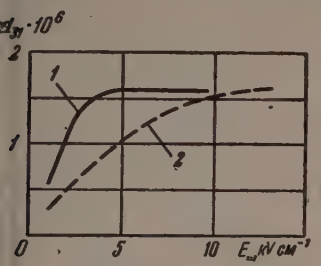


Рис. 4. Зависимость пьезомодуля d_{31} для $BaTiO_3$ от напряженности поля предварительной поляризации: *1* — горячая поляризация, *2* — холодная поляризация

Многочисленные испытания показали устойчивость пьезосвойств керамики к внешним механическим воздействиям и резким переменам температуры. Нами были также сняты зависимости пьезомодуля керамики от напряженности поля предварительной поляризации как для режима холодной поляризации (выдержка образцов в поле при комнатной температуре в течение 2 час), так и для режима горячей поляризации, когда образец нагревался до температуры выше точки Кюри до 130—140° и затем к нему прикладывалось постоянное поле, после чего образец охлаждался при одновременном воздействии поля. Кривые для $BaTiO_3$ приведены на рис 4.

Выводы

1. $BaTiO_3$ в интервале температур —40÷+40° обладает значительной нестабильностью электроакустических параметров.

2. Наилучшими, с точки зрения стабилизации, являются составы «тройной» системы (содержащей одновременно и титанат кальция и титанат свинца). Они дают, кроме того, некоторый выигрыш в чувствительности по сравнению с $BaTiO_3$. Это делает рациональным их применение как материала для изготовления электроакустических приемников. Однако удельная акустическая мощность у них получается значительно меньшей,

чем у $BaTiO_3$, что делает нерациональным применение таких составов для излучателей.

3. Состав, содержащий 6% $CaTiO_3$, может быть рекомендован в качестве материала для излучателей и приемников, так как он обеспечивает хорошую стабильность, снижая удельную акустическую мощность лишь в два раза.

4. Составы со станнатом бария и титанатом стронция, которые обладают повышенным значением диэлектрической проницаемости, но недостаточной стабильностью и большими потерями на гистерезис, применять для целей электроакустики не целесообразно,

Считаем своим долгом выразить благодарность В. И. Зайцевой, И. А. Серовой и И. В. Игнатьевой за участие в измерениях и приготовлении образцов.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Mason W., Acustica, *1*, 200 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Д. М. КАЗАРНОВСКИЙ и В. П. СИДОРЕНКО

ПРИМЕНЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В УМНОЖИТЕЛЯХ ЧАСТОТЫ

1. Введение

Вследствие нелинейности поляризации сегнетоэлектрика искажается форма кривой переменного тока в цепи с сегнетоконденсатором. Можно выделить ту или иную гармонику нечетного порядка путем использования резонанса токов или резонанса напряжений. При наличии постоянной составляющей напряжения в кривой тока появляются четные гармоники; это позволяет получить гармоники напряжения четного порядка. Впервые схема умножения частоты переменного тока была предложена Вологдиным [1], использовавшим для этой цели нелинейные свойства сегнетовой соли. После открытия керамических сегнетоэлектриков их также начали применять для умножения частоты; умножитель на титанате бария был построен вскоре после синтезирования титаната бария [2]. Однако более эффективными оказались некоторые твердые растворы на основе титаната бария, насыщение поляризации в которых достигается при относительно слабых полях. В умножителе частоты тока, разработанном Демичевым [3], были использованы охлаждаемые водой плоские конденсаторы из керамики, представляющие собой твердый раствор состава 0,1 $BaSnO_3$—0,9 $BaTiO_3$.

Предложенные ранее умножители на сегнетоэлектриках были статическими преобразователями частоты однофазного напряжения. Между тем, во многих случаях существенно важно получение трехфазного напряжения повышенной частоты. Такой источник необходим для питания быстроходных трехфазных двигателей, используемых, например, в гироскопических устройствах и для других целей.

Хотя настоящее исследование было нами предпринято для установления основных особенностей сегнетоэлектрических умножителей частоты трехфазного напряжения, некоторые его результаты представляют общий интерес и могут явиться началом далеко идущих применений.

В нашем распоряжении имелся ряд твердых растворов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами; но, так как радиотехнической промышленностью выпускаются только сегнетоконденсаторы, в которых используется титанат бария с добавкой окиси олова, — вариконды ВК1 [4], мы в качестве основного нелинейного элемента приняли конденсатор этого типа.

2. Сегнетоконденсатор при синусоидальном напряжении

Для оценки свойств сегнетоконденсатора параметры, которые обычно приводятся в литературе, далеко не достаточны в том случае, когда он служит элементом схемы умножения. Значение эффективной емкости позволяет найти реактивную составляющую тока (мало отличающуюся от полного тока), но не дает представления о гармонических составляющих тока. Тангенс угла потерь, измеренный в слабых полях, отнюдь не может характеризовать потери в сегнетоконденсаторе при сильных полях, имею-

щих место в случае использования его в умножителе. Даже определение коэффициента нелинейных искажений тока является недостаточным, поскольку при одном и том же коэффициенте соотношение между значениями тока отдельных гармоник может быть различным.

Отношение эффективной емкости C_2 сегнетоконденсатора при напряжении U_2 к емкости C_1 при напряжении U_1 (так называемая емкостная нелинейность) не может служить критерием оценки «умножительных» свойств сегнетоконденсатора, поскольку это отношение не связано в явном виде с величинами гармонических составляющих тока при напряжении U_2.

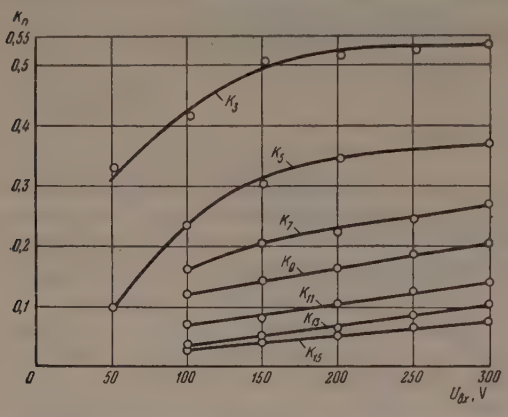


Рис. 1. Коэффициенты Kn гармоник тока сегнетоконденсатора ВК1-4 при синусоидальном напряжении ($L_0 = 0$, $t = 25°$)

Сравнение сегнетоконденсаторов различных типов может базироваться на значениях тока n-й гармоники и коэффициента гармоники $K_n = \frac{I_n}{I_1}$ в функции напряжения и температуры при одной и той же начальной емкости $C_н$ сегнетоконденсатора. В предварительном сообщении [5] была приведена зависимость коэффициента третьей гармоники тока сегнетоконденсатора ВК1 от напряжения при различных температурах. Сегнетоконденсатор ВК1-4, находившийся в воздухе, присоединялся к источнику синусоидального напряжения частоты 500 Hz. Исследование влияния напряжения и температуры на величины токов не только третьей, но и других высших гармоник показало, что с ростом напряжения токи высших гармоник вначале возрастают; затем этот рост замедляется (рис. 1). По мере того как температура приближается к точке фазового перехода, влияние напряжения сказывается все меньше, а форма кривой тока приближается к синусоидальной. Заметим, что и при температурах выше точки Кюри сохраняются высшие гармоники и наблюдается, правда слабая, зависимость коэффициентов гармоник от напряжения. Однако даже при благоприятном режиме работы сегнетоконденсатора величина коэффициентов гармоник тока относительно велика: так при температуре 20° и напряжении $U_{вх} = 200$ V коэффициент третьей гармоники тока $K_3 \leqslant 0{,}55$.

Ниже показано, что резкое увеличение коэффициентов гармоник тока может быть достигнуто путем включения последовательно с сегнетоконденсатором индуктивных элементов. Это позволяет значительно повысить мощность на выходе умножителя.

3. Потери в сегнетоконденсаторе

В нелинейном конденсаторе потери сказываются не только на коэффициенте полезного действия умножителя. Введение в цепь сопротивления, эквивалентного потерям, вызывает рост затухания и снижение коэффициентов гармоник тока, особенно в резонансных областях. Эти потери существенно зависят от температуры конденсатора, приложенного напряжения и частоты. В силу этого необходимо определять потери в условиях, соответствующих рабочим условиям сегнетоконденсатора, и отдавать предпочтение методам, обеспечивающим возможность непосредственного измерения общих потерь в указанных условиях. К таким методам принадлежат калориметрический и ваттметровый. В данной работе потери в кон-

енсаторах ВК1 измерялись методом ваттметра *. Потери измерялись при астоте 500 Hz в условиях естественного охлаждения конденсатора ВК1-4. Потери в конденсаторе ВК1-4 с возрастанием окружающей температуры ри неизменном напряжении почти на меняются (рис. 2) до температуры орядка 0°, после чего наинается их снижение. Таой характер зависимоти обусловлен тем, что следствие высоких потерь недостаточного охлаждеия конденсатор разогреается и его температура ожет превосходить температуру окружающей среы на 25—30°. Сопротивение, вносимое в цепь следствие потерь при напряжении 200 V и температуре воздуха 25°, имеет еличину порядка 500 Ω. ангенс эффективного угла отерь, найденный по форуле

$$\operatorname{tg}\delta_{\text{эфф}} = \frac{P_a}{U\sqrt{I_1^2+I_3^2+I_5^2+\cdots}},$$

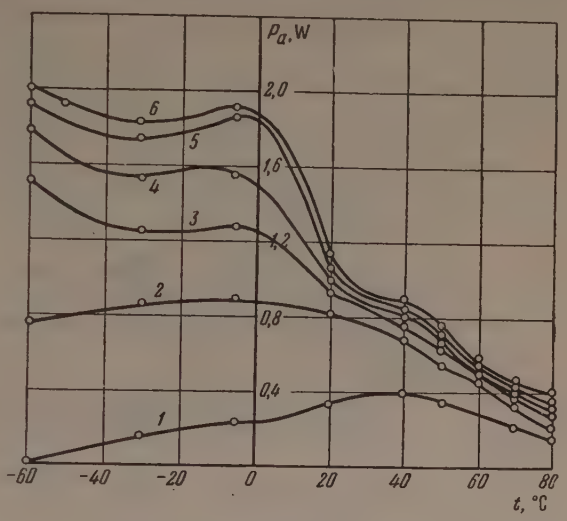


Рис. 2. Зависимости потерь в конденсаторе ВК1-4 от температуры окружающего воздуха при различных напряжениях $U_{\text{вх}}$ на входе: *1* — $U = 50$ V, *2* — $U = 100$ V, *3* — $U = 150$ V, *4* — $U = 200$ V, *5* — $U = 250$ V, *6* — $U = 300$ V

оставляет относительно большую величину — порядка 0,2. Наличие знаительного активного сопротивления, вносимого сегнетоконденсатором К1, существенно ограничивает мощность умножителя. Поэтому желательно снижение потерь в сегнетоконденсаторе.

4. Сегнетоконденсатор в цепи с индуктивностью

Последовательно с конденсатором ВК1-4 мы включали магазин индувностей, магазин безреактивных сопротивлений и образцовое сопротивние $R_{\text{обр}} = 1\ \Omega$. Напряжение, снимаемое с этого сопротивления, подволось к анализатору гармоник. При помощи анализатора определялись четные гармоники тока для различных условий.

На рис. 3 видно, что коэффициент третьей гармоники может превосхоть коэффициент первой при некотором значении индуктивности в 1,8 за, пятой — в 1,4 раза и т. д. Ввиду значительных потерь в сегнетонденсаторах типа ВК1 температура их в сильных полях может значиьно превосходить окружающую. Поэтому при масляном охлаждении агодаря более низкой температуре ток гармоник возрастает (рис. 4). ри некотором значении индуктивности могут быть получены значения ка третьей гармоники, намного превосходящие аналогичные величины и отсутствии индуктивности в цепи (рис. 5).

Появление максимумов в зависимостях тока гармоник от индуктивности идетельствует о наличии резонансных явлений в цепи, которыми и ьясняется весьма значительная величина тока гармоник при определенх значениях индуктивности. Напряжение на сегнетоконденсаторе имеет каженную форму, причем величина напряжения третьей гармоники мо-

* Электростатический ваттметр разработан А. Н. Дмитриевым в Ленинградском ктротехническом институте.

жет приближаться к величине напряжения первой; сильно выражены и другие гармоники напряжения.

При увеличении подводимого напряжения возрастает не только вели-

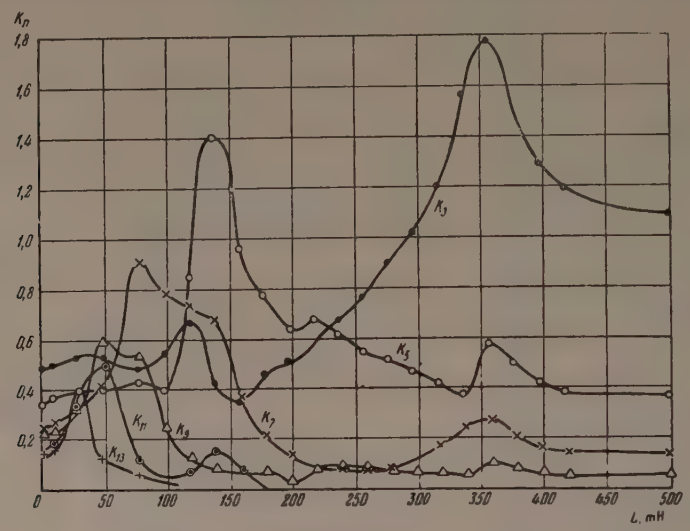


Рис. 3. Зависимость коэффициентов гармоник от индуктивности (конденсатор в воздухе, $U_{вх} = 200$ V, $t = 25°$)

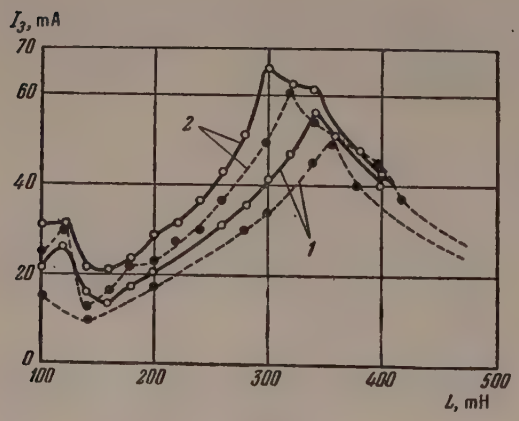


Рис. 4

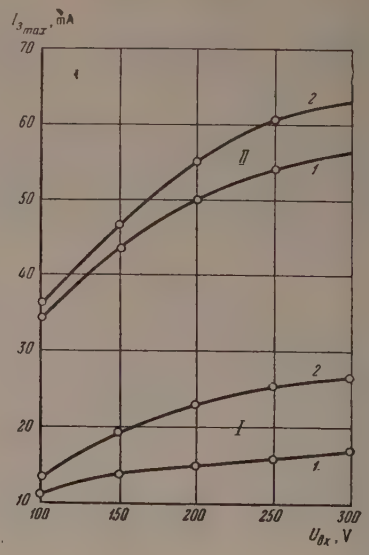


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость тока третьей гармоники от индуктивности и среды, в которой находился конденсатор ($U_{вх} = 200$ V): *1* — конденсатор в воздухе, *2* — конденсатор в масле. Сплошные кривые — при $t = 25°$, пунктирные — при $t = 50°$

Рис. 5. Зависимость максимального тока третьей гармоники I_{3max} от напряжения на зажимах цепи (конденсатор в воздухе, $R_0 = 0$): *I* — без индуктивности в цепи, *II* — с индуктивностью $L_0 = 0{,}2 \div 0{,}4$ *H*; *1* — $t = 50°$, *2* — $t = 25°$

чина максимума тока гармоники $I_{n_{max}}$, но и величина индуктивности $L_{I_{n_{max}}}$, соответствующая этому максимуму (рис. 6).

Это явление, по-видимому, связано с тем, что при росте напряжения вначале емкость сегнетоконденсатора увеличивается, а затем начинает

меньшаться; поэтому для получения частного резонанса на частоте $3f_1$ ри более высоких напряжениях приходится увеличивать индуктивность. тех случаях, когда составляющая напряжения мала (более высокие гар- оники), очевидно, смещение максимума тока гармоники вдоль шкалы ин- уктивностей также возможно, но ри более высоких напряжениях.

Включение в цепь добавочного ктивного сопротивления R_0 вы- ывает снижение величин коэффи- иента гармоник тока благодаря осту затухания (рис. 7). Осцилло- раммы показывают, что при $R_0 = 3000\ \Omega$ кривая тока почти не одержит высших гармоник, тогда ак при $R_0 = 0$ при той же ин- уктивности в кривой преобладает ретья гармоника. Вместе с тем еобходимо указать, что, как по- азывают наблюдения, изменения ндуктивности при $R_0 = 3000\ \Omega$ е сказываются заметно на форме ривой тока, тогда как при $_0 = 0$ форма кривой сильно за- исит от величины последователь- о включенной индуктивности. Из олученных результатов следует, го при некоторой индуктивности можно получить ток третьей гармоники римерно в 2,4 раза выше, чем в цепи сегнетоконденсатора без индуктив-

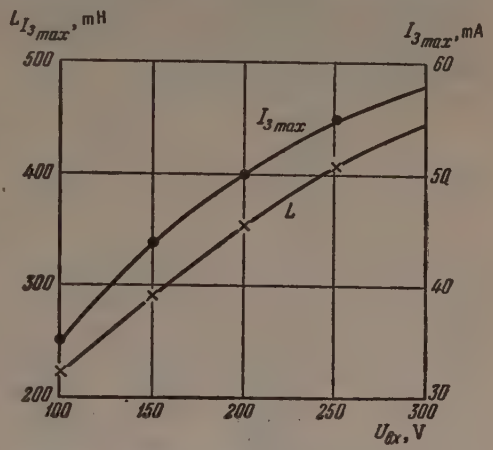


Рис. 6. Зависимость максимального тока третьей гармоники I_{3max} и соответствующей ей индуктивности $L_{I_{3max}}$ от приложенного напряжения (конденсатор в воздухе, $t = 25°$)

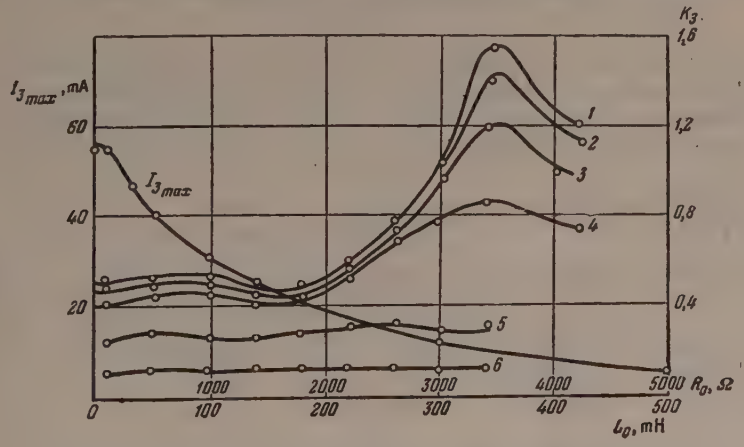


Рис. 7. Зависимость максимального тока третьей гармоники I_{3max} от добавочного сопротивления R_0 и зависимость коэффициента третьей гармоники K_3 от индуктивности L_0 при различных значениях R_0: *1* — 0, *2* — 300 Ω, *3* — 500 Ω, *4* — 1000 Ω, *5* — 3000 Ω, *6* — 5000 Ω

ти. Введение активного сопротивления (в том числе и сопротивления, ивалентного потерям в сегнетоконденсаторе) сопровождается снижем третьей и других гармоник тока.

5. Об использовании сегнетоэлектриков в утроителях частоты трехфазного напряжения

Получение на выходе умножителя трехфазного напряжения утроенной готы возможно при наличии девятифазной симметричной системы,

в которой соседние векторы напряжения сдвинуты друг относительно друга на 40°. Эту систему можно рассматривать как три трехфазные системы, повернутые друг относительно друга на 40°.

Напряжения первой, четвертой и седьмой фаз сдвинуты на 120°, поэтому третьи гармоники в этих фазах совпадают. Точно также совпадают третьи гармоники во второй, пятой и восьмой фазах, равно как и в третьей, шестой и девятой фазах.

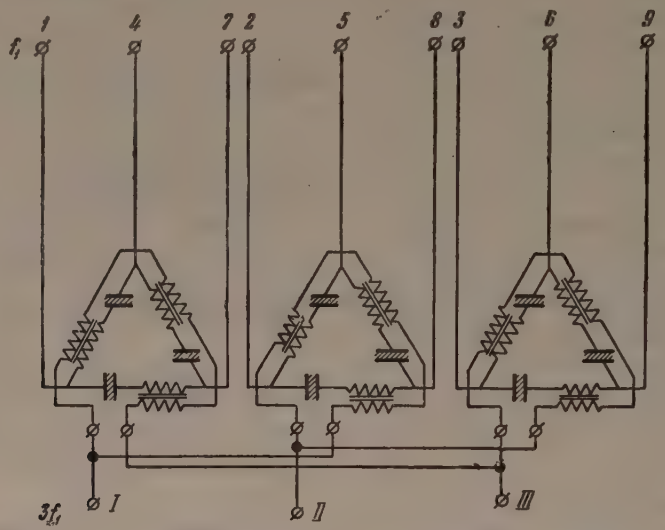


Рис. 8. Принципиальная схема утроителя частоты трехфазного напряжения

Вместе с тем третьи гармоники в одной из этих трехфазных систем будут сдвинуты относительно третьих гармоник в другой системе на 40°, т. е. на 1/3 периода утроенной частоты. Поэтому, если три сегнетоконденсатора с последовательно соединенными первичными обмотками соединить

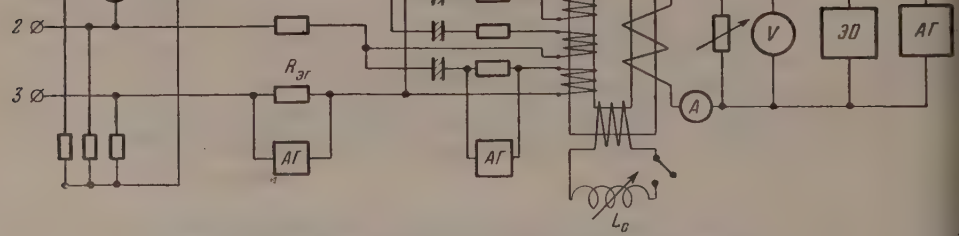


Рис. 9. Экспериментальная схема утроителя частоты

в треугольник, который присоединить к первой, четвертой и седьмой фазам, то во вторичных обмотках будет индуктироваться третья гармоника (и другие, кратные трем, рис. 8). Токи основной частоты в этом треугольнике сдвинуты на 120°, поэтому их сумма равна нулю (так же как сумма токов и других гармоник, не кратных трем). Другой такой треугольник присоединяется ко второй, пятой и восьмой фазам, третий — к третьей, шестой и девятой. Вторичные обмотки в каждом треугольнике соединяют последовательно, в результате получают три напряжения, сдвинутые на 1/3 периода утроенной частоты [6].

Заметим, что если вторичные обмотки соединить в треугольник, то кривая линейного напряжения утроенной частоты не будет содержать девя-

той гармоники, в кривой не будут присутствовать также составляющие основной частоты, а также пятая, седьмая, одиннадцатая и другие. Возможно также использование схемы с трансформатором в нулевом проводе.

При симметричной системе напряжений и равномерной нагрузке достаточно рассмотреть работу одной фазы (частоты $3f_1$). Поэтому основные свойства трехфазного умножителя изучались на схеме, состоящей из трех блоков (по четыре ВК1-4) нелинейных конденсаторов, которые вместе с первичными обмотками трансформатора включались в треугольник. Ко вторичной обмотке присоединялась нагрузка (рис. 9). Токи измерялись тепловыми амперметрами, напряжение на выходе — ламповым вольтметром, мощность — низкокосинусным ваттметром. Гармоники тока определялись при помощи электрического анализатора гармоник.

6. Напряжение и мощность на выходе умножителя при переменной нагрузке

При увеличении тока активной нагрузки возрастает падение напряжения на сопротивлении выходного трансформатора, вследствие чего напряжение U_3 на выходе умножителя падает. При изменении индуктивной нагрузки зависимость напряжения U_3 от тока I_3 нагрузки может быть различной, поскольку при этом меняется величина эквивалентной индуктивности, включенной последовательно с конденсатором. Если выбрать индуктивность выходного трансформатора так, чтобы она отвечала расположению точки на кривой I_3 (L_0) (см. рис. 4) за максимумом (примерно $L_0 > 0{,}5$ Н), то при росте индуктивной нагрузки благодаря уменьшению эквивалентной индуктивности в цепи будет расти ток третьей гармоники. По этой причине и будет возрастать э. д. с. трансформатора, что будет оказывать

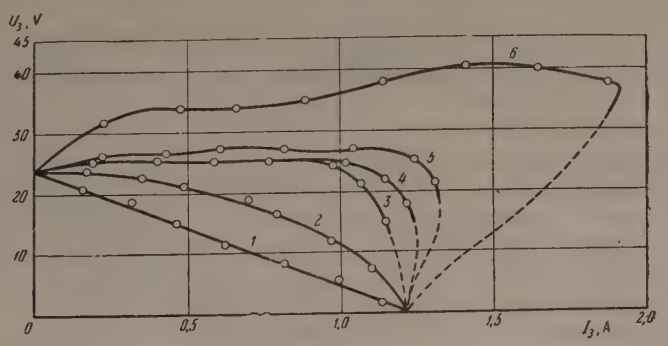


Рис. 10. Зависимость напряжения U_3 утроенной частоты от тока нагрузки (конденсаторы в воздухе, $U_{вх}$=200 V, t=25°): *1*— емкостная нагрузка, cos φ_3= 0,1; *2*— активная нагрузка, *3* — индуктивная нагрузка, cos φ_3= 0,7, *4* — индуктивная нагрузка, cos φ_3 = 0,6, *5* — индуктивная нагрузка, cos φ_3= 0,5, *6* — индуктивная нагрузка, cos φ_3 = 0,1

стабилизирующее влияние на напряжение третьей гармоники. Таким образом, очевидно, можно подобрать такие параметры, при которых в известном диапазоне нагрузок напряжение утроенной частоты практически будет неизменным при изменении тока потребителя.

Эти условия удалось создать в экспериментальной установке. Был изготовлен тороидальный выходной трансформатор с сердечником из пермаллоя, обладавший значительной индуктивностью.

Это позволило получить практически горизонтальную внешнюю характеристику при cos φ_3 = 0,6, ..., 0,8, что является весьма ценной отличительной особенностью данного преобразователя частоты (рис. 10). При этом напряжение утроенной частоты почти вплоть до точки перегиба имеет синусоидальную форму. Содержание высших гармоник в кривой

тока сегнетоконденсатора в сильной мере зависит от характера нагрузки. Из кривой первичного тока была выделена третья гармоника. Ее величина весьма мала при емкостной нагрузке, однако она резко увеличивается при переходе к индуктивной нагрузке.

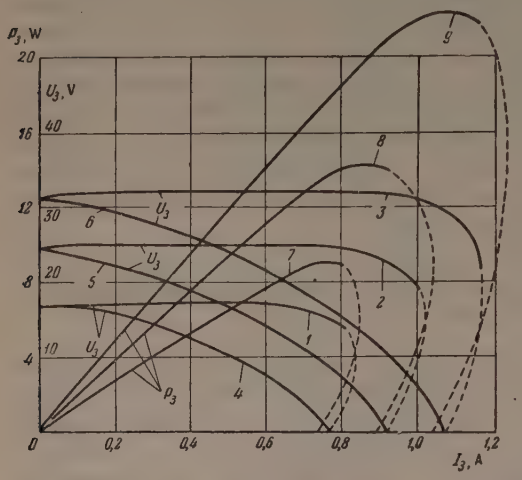


Рис. 11. Зависимости напряжения U_3 и активной мощности P_3 утроенной частоты от тока нагрузки (конденсаторы в воздухе; $t = 25°$): *1*, *2*, *3*, *7*, *8*, *9* — индуктивная нагрузка, $\cos\varphi_3 = 0{,}7$; *4*, *5*, *6* — активная нагрузка; напряжение на входе для кривых *1*, *4*, *7* — 150 V; для *2*, *5*, *8*—200 V; для *3*, *6*, *9*—250 V

Изменение приложенного напряжения сильно сказывается на величине напряжения утроенной частоты и отдаваемой мощности (рис. 11).

Предельная активная мощность при $\cos\varphi_3 = 0{,}7$ поднимается больше чем на 50% при увеличении напряжения от 200 до 250 V.

Однако при напряжении 250 V (при частоте 500 Hz) конденсаторы в цепи с индуктивностью не могут длительно работать из-за появления теплового пробоя.

Изменение окружающей температуры сказывается не столько на величине напряжения, сколько на предельной мощности. При температуре $t = 60°$ напряжение при $\cos\varphi_3 = 0{,}7$ увеличивается на 15%, а при $t = 50°$ оно падает на 4% по сравнению с напряжением при 25°. Однако предельная мощность при повышении температуры до 50° снижается почти в полтора раза (рис. 12) за счет перегрева конденсатора. Путем улучшения условий теплоотвода (конденсатор в масле) можно уменьшить влияние изменений температуры и одновременно повысить предельную мощность при 25°.

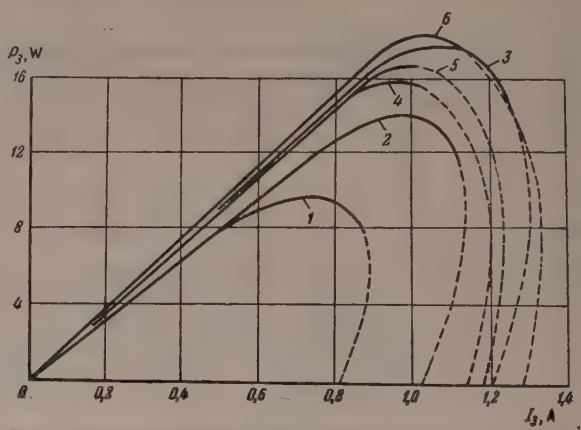


Рис. 12. Зависимость активной мощности P_3 от тока нагрузки ($U_{вх} = 200$ V, $\cos\varphi_3 = 0{,}7$) для конденсаторов в воздухе: *1* — $t = 50°$, *2* — $t = 25°$, *3* — $t = -60°$; для конденсаторов в масле: *4* — $t = 50°$; *5* — $t = 25°$, *6* — $t = -60°$

Изменение номинальной емкости блока сегнетоконденсаторов в сторону уменьшения влечет почти пропорциональное снижение предельной мощности, причем напряжение на выходе умножителя не изменяется (в пределах горизонтального участка характеристики при $\cos\varphi_3 = 0{,}7$). Однако при увеличении емкости надо ожидать, что предельная мощность при одном и том же напряжении и определенных параметрах выходного трансформатора вначале будет возрастать, а потом начнет снижаться, что вытекает из следующих соображений. Наибольший ток третьей гармоники получается при определенном соотношении между номинальной емкостью сегнетоконденсаторов и индуктивностью цепи (см. рис. 4). Возрастание емкости равносильно уменьшению индуктивности; поэтому когда емкость возрастет на-

только, что эквивалентная индуктивность в цепи станет меньше, чем $L_{I_{3max}}$, о внешняя характеристика утратит свой горизонтальный участок и будет меть падающий характер; одновременно начнет снижаться и предельная мощность.

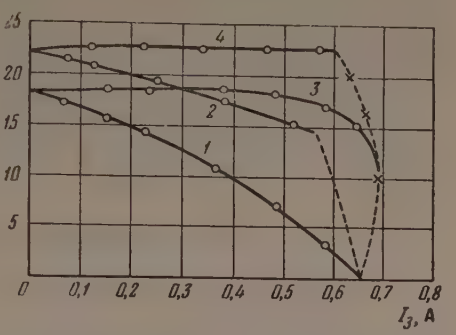
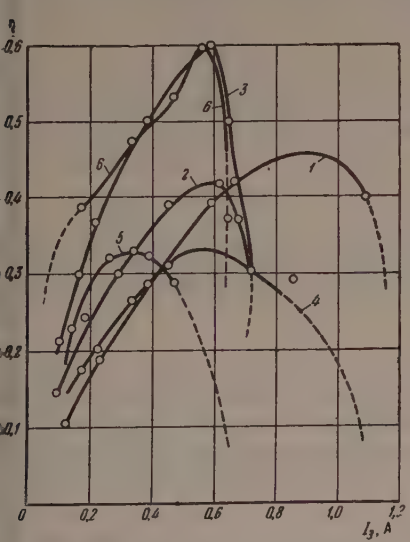


Рис. 13. Зависимость напряжения U_3 от тока нагрузки ($U_{вх} = 200$ V, $t = 60°$) без индуктивного шунта: *1* — $\cos\varphi_3 = 1$, *3* — $\cos\varphi_3 = 0{,}7$; с индуктивным шунтом: *2* — $\cos\varphi_3 = 1$, *4* — $\cos\varphi_3 = 0{,}7$

Регулирование напряжения и мощности умножителя при помощи реактивного шунта

Приведенные выше данные показывают, что характеристики множителя в сильной мере зависят т приложенного напряжения, от кружающей температуры и от характера нагрузки. Можно использовать зависимость содержания ысших гармоник в кривой тока гнетоконденсатора от индуктивности с целью стабилизации характеристик, для чего в цепь может ыть включен индуктивный шунт. Для исследования умножителя ри индуктивной нагрузке к дополнительной обмотке (см рис. 9) присоединялась индуктивность $L_0 = 7{,}3$ mH. Эта величина была выбрана из условия получения наибольшего напряжения холостого хода. Включение индуктивности позволяет повысить напряжение при температуре $t = 60°$ до величины, соответствующей температуре 25°. При этом воздействию регулирования поддается не весь интервал нагрузок, а лишь его часть — от нуля до примерно предельной мощности (рис. 13). Этого вполне достаточно, так как номинальная мощность утроителя должна быть выбрана меньше предельной. Данные результаты относятся к случаю, когда эквивалентная индуктивность остается все время больше $L_{I_{3m}}$. Если она меньше $L_{I_{3m}}$, то, очевидно, регулирование напряжения возможно при помощи емкостного шунта. Равным образом при помощи индуктивного шунта можно обеспечить и снижение напряжения, если это необходимо.



ис. 14. Зависимость коэффициента олезного действия умножителя часты от тока нагрузки для двух знаний индуктивности L_0 шунта (конденсаторы в воздухе): *1*, *2*, *3* — индуктивная нагрузка, $\cos\varphi_3 = 0{,}7$; *5* и *6* — индуктивная нагрузка; *4* — $t = 25°$, шунт отсутствует, *5* — $t = 60°$, шунт отсутствует; *6* — $t = 60°$, $L_0 = 7{,}3 \div 10{,}4$ mH

8. Коэффициент полезного действия умножителя

Коэффициент полезного действия умножителя определялся по активной мощности:

$$\eta = \frac{P_3}{P_{вх}},$$

е P_3 — мощность на выходе умножителя и $P_{вх}$ — мощность на оде умножителя. С ростом тока нагрузки коэффициент полезного йствия возрастает, а потом резко падает (рис. 14). При температуре

60° максимум к . п. д. соответствует меньшему току нагрузки, чем при нормальной температуре. Обращает на себя внимание значительно более высокая величина к. п. д. при наличии индуктивного шунта, чем без него. Это объясняется ростом напряжения утроенной частоты при включении индуктивности L_0, и, как следствие,— увеличением полезной мощности $P_з$. Величина к. п. д. не превосходит 0,6. Благодаря высоким потерям в использованных сегнетоконденсаторов ВК1-4 к. п. д. невелик. Надо полагать, что в дальнейшем, при наличии более низких потерь в сегнетоконденсаторах и при рационально подобранных параметрах трансформатора к. п. д. удастся повысить.

9. Коэффициент мощности умножителя

Сегнетоэлектрический умножитель для сети переменного тока представляет собой емкостную нагрузку с низким коэффициентом мощности. Это позволяет частично компенсировать сдвиг фаз и повысить коэффициент мощности в сети. Для определения коэффициента мощности, помимо активной мощности $P_{вх}$, измерялась также полная мощность $S_{вх}$. Наиболее высокое значение $\cos \varphi_{вх}$ получается при максимуме к. п. д. (см. таблицу).

Коэффициенты мощности умножителя при максимуме к.п.д.

Коэффициент мощности нагрузки	t°	Коэффициент мощности умножителя $\cos \varphi_{вх}$	
		без реактивного шунта	с реактивным шунтом
0,7	25	0,17	—
	60	0,12	0,11
1	25	0,14	—
	60	0,08	0,10

Из этих результатов видно, что с повышением температуры несколько снижается коэффициент мощности. Включение реактивного шунта мало сказывается на значении $\cos \varphi_{вх}$.

Выводы

1. К основным характеристикам сегнетоконденсаторов для умножителей частоты относятся зависимости тока нужной гармоники I_n, коэффициента гармоники тока K_n и потерь в конденсаторе P_a, измеряемых прямым методом, от напряжения и температуры при заданной основной частоте.

Для одного конденсатора ВК1-4, находящегося в воздухе при синусоидальном напряжении $U = 200$ V и частоте 500 Hz, $I_з \leqslant 22$ mA, $K_з \leqslant 0{,}55$ и $P_a \leqslant 1{,}7$ W ($\operatorname{tg} \delta_{эфф} = 0{,}2$).

2. В цепи с индуктивностью благодаря частным резонансам содержание токов высших гармоник может быть весьма значительным. Для тех же условий, что и выше, $I_з \leqslant 55$ mA, $K_з \leqslant 1{,}78$; для конденсатора ВК1-4, помещенного в масло, $I_з \leqslant 65$ mA, $K_з \leqslant 1{,}74$. Величина индуктивности $L_{I_{з_{max}}}$, соответствующая наибольшему току третьей гармоники $I_{з_{max}}$, почти линейно увеличивается с ростом напряжения. При введении в цепь активного сопротивления падает величина гармоники тока и уменьшается влияние на эти гармоники вводимой индуктивности.

3. В предложенном нами умножителе частоты трехфазного напряжения можно осуществить условия, когда эквивалентная индуктивность при

возрастании, в известных пределах, индуктивной нагрузки с $\cos\varphi_з = 0{,}6,\ldots,$ 0,8 уменьшается, оставаясь больше $L_{I_{3max}}$; при этих условиях напряжение утроенной частоты сохраняется неизменным при изменении нагрузки. Предельная мощность утроенной частоты растет с повышением напряжения и снижается с ростом температуры; использование масляного охлаждения позволяет повысить эту мощность. В условиях опыта предельная мощность одной фазы в случае трех соединенных в треугольник конденсаторов ВК1-4 составляет при температуре 25° и напряжении 200 V около 3,5 W, когда сегнетоконденсаторы в воздухе, и около 4,3 W,—когда они в масле. Напряжение утроенной частоты имеет синусоидальную форму при всех нагрузках ниже предельной мощности.

4. Регулирование напряжения и мощности в интервале нагрузок, не превышающих предельную мощность, возможно при помощи реактивного шунта. При этом удается в значительной мере скомпенсировать влияние окружающей температуры на напряжение и отдаваемую мощность.

5. Зависимость коэффициента полезного действия от тока нагрузки имеет максимум, сдвигающийся при изменении температуры. При включении реактивного шунта коэффициент полезного действия увеличивается, но не превосходит для условий опыта значения 0,6.

6. Коэффициент мощности умножителя зависит от характера и величины нагрузки, приложенного напряжения.

Умножитель потребляет емкостный ток и имеет $\cos\varphi_{вх} \leqslant 0{,}17$; его включение в сеть сопровождается компенсацией индуктивого тока и повышением коэффициента мощности в сети.

7. Повышение предельной мощности умножителя и увеличение его к. п. д. возможно в случае использования сегнетоконденсаторов с более высокими добротностью и электрической прочностью.

8. К ближайшим задачам в этой области относится организация производства охлаждаемых маслом сегнетоконденсаторов емкостью в несколько микрофарад с пониженными потерями, повышенной электрической прочностью при переменном токе при том же уровне содержания гармоник в кривой тока.

Авторы выражают благодарность С. Ф. Фармаковскому, а также А. А. Герасимову, И. Н. Чудинову, Г. К. Меренищевой за серьезную помощь в постановке эксперимента.

Цитированная литература

1. Вологдин В. П., ZS. techn. Phys., **13**, 82 (1932).
2. Вологдин В. П., Электричество, *8*, 28 (1946).
3. Демичев А. Д., Отчет НИИ ТВЧ, № 10, 1952.
4. Вербицкая Т. Н., ДАН СССР, **100**, 29 (1955).
5. Казарновский Д. М., Сидоренко В. П., Труды ЛК ВВИА им. А. Ф. Можайского, № 167, 1956.
6. Казарновский Д. М., Информационный сборник ЛК ВВИА им. А. Ф. Можайского, № 15, 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. С. РЕЗ

ОБ АППАРАТУРНОМ КОМПЛЕКСЕ ДЛЯ ПОИСКОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ НА МАЛЫХ ОБРАЗЦАХ

(Предварительное сообщение)

Несмотря на значительное увеличение объема исследований в области сегнетоэлектриков, до сего времени число изученных веществ, которые обладают сегнетоэлектрическими свойствами, благоприятно сочетающимися с остальными физико-химическими характеристиками, определяющими возможности их технического использования, остается крайне ограниченным.

Практическое применение нашли лишь сегнетова соль и некоторые системы на основе титаната бария. Предъявляемая развитием техники потребность в резком расширении ассортимента доступных сегнето- и пьезоэлектрических материалов выдвигает в качестве задачи первостепенной важности программный поиск новых сегнето- и пьезоэлектриков, обладающих желаемыми свойствами.

Главными соображениями при составлении программы обследования потенциальных сегнето- и пьезоэлектриков должны быть данные о связи между химическим строением и ожидаемыми свойствами, основывающиеся на обработке имеющегося экспериментального материала в целях выявления потенциально активных элементов структуры и построения генетических рядов.

Большую пользу в поисках может принести применение развитых Коппиком [1] соображений о достаточности (но не во всех случаях необходимости) для существования пьезоэлектрического эффекта в диэлектрических кристаллах наличия в структуре кристалла постоянных диполей, располагающихся по законам благоприятных для пьезоэффекта пространственных групп. Практическое использование этого полустатического критерия затрудняется необходимостью предварительно (до исследования пьезоэлектрических свойств) знать федоровскую группу испытуемого вещества, что редко имеет место для веществ, не обследованных ранее в пьезоэлектрическом отношении.

Предложенные рядом авторов [2—4] теории, объясняющие возникновение сегнетоэлектрических свойств смещением протонов вдоль линий водородных связей, позволяют считать относительно перспективными поиски новых сегнетоэлектриков среди веществ, образующих низкосимметричные кристаллы, содержащие водородные связи.

Также представляется целесообразным проведение поисков новых сегнетоэлектриков среди веществ с перовскитовой и ильменитовой структурой на основе положений, развитых во многих работах Смоленского с сотрудниками [5], приведших к обнаружению новых сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа.

Анализ сводок обнаружения пьезоэффекта [6] позволяет установить наличие своеобразных генетических рядов пьезоэлектрических активных веществ — тартратного, дигидрофосфатного, дигидроарсенатного и некоторых других; для органических соединений, по которым отсутствуют

ентгеноструктурные данные, устанавливается наличие в молекулах олярных групп и, в ряде случаев, кристаллогидратной воды.

На основе перечисленных и близких соображений может быть произеден первоначальный отбор веществ для выявления наличия у них пьезосегнетоэлектрических свойств путем проведения обследования по типой методике, обеспечивающей хорошую воспроизводимость результатов ри возможно малых затратах времени на эксперимент.

После предварительного отбора объектов исследования не менее важной вляется разработка системы методик, позволяющей проводить предварительное экспериментальное изучение свойств на малых количествах веществ, причем необязательно в виде хорошо оформленных кристаллов. Это словие совершенно необходимо из-за невозможности на начальном этапе зучения получить сколько-нибудь значительные количества редко синтеируемых препаратов и практической невероятности получения их в виде ездефектных кристаллов.

Исходя из изложенного, мы предложили следующую программу обслеования веществ, отобранных на основании «пьезохимических» соображеий:

1) выявление пьезоэлектрической активности на порошках или зернах; при положительных результатах:

2) исследование температурной зависимости диэлектрической прониаемости и сопротивления на стандартных таблетках, спрессованных из спытуемого вещества;

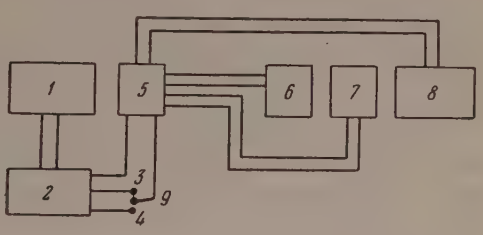
3) проверка наличия диэлектрического гистерезиса — на таблетках;

4) исследование температурной зависимости потери в весе — на таметках;

5) термографическое выявление наличия фазовых переходов в исслеемом интервале температур — на таблетках;

6) дилатометрическое исследование — на таблетках;

7) отбор по результатам испытаний по пунктам 1—6 веществ с оптимальым сочетанием свойств для выращивания монокристаллов или получея текстур в целях последующего углубленного изучения.



с. 1. Блок-схема установки для следования пьезоэлектрической тивности на малых образцах: *1* — уковой генератор ЗГ-2А, *2* — пьезотер, *3* — вывод от образца, *4* — вод от кварца, *5* — усилитель-согласующая приставка, *6* —элеконный осциллограф ЭО-6М, *7* — шумомер Ш-1, *8* — электронный потенциометр ЭПП-09, *9* — ключ

Проведение исследований по пунктам 1 и 2 потребовало разработки ециальной аппаратуры, описанию которой посвящено дальнейшее изложение; исследования по пунктам 3—6 проводятся общепринятыми методами с незначительными модификациями, не требующими специального смотрения.

Определение пьезоэлектрической активности испытуемого образца изводится на пьезотестере типа ПТ-2, разработанном в ЦНИЛП ТП и представляющем собой дальнейшее развитие установок Бергма[7], Шеина и Желудева [8] и Коппика [9].

Эта установка предназначается для оценки пьезоэлектрической активности испытуемого образца методом измерения относительной величины прямого пьезоэффекта, сравниваемого с пьезоэффектом эталонного вещества — астины кварца среза Кюри.

Блок-схема установки показана на рис. 1. В состав установки входят ератор звуковой частоты ЗГ-2А, собственно пьезотестер, усилительно-

согласующая приставка, электронный потенциометр ЭПП-09, электронный осциллограф ЭО-6М и измерительный усилитель Ш-1.

Схематический общий вид пьезотестера показан на рис. 2. Образец в виде порошка, зерен, таблетки или пластинки, вырезанной из исследуемого кристалла, закладывается на электродный диск, припаянный к фарфоровому стержню, жестко скрепленному с пьезогенератором, представляющему цилиндрический пакет из колец поляризованной керамики титаната бария, колеблющийся по оси при подаче на него напряжения звуковой частоты с генератора. Между фарфоровым стержнем и титанатовым пакетом

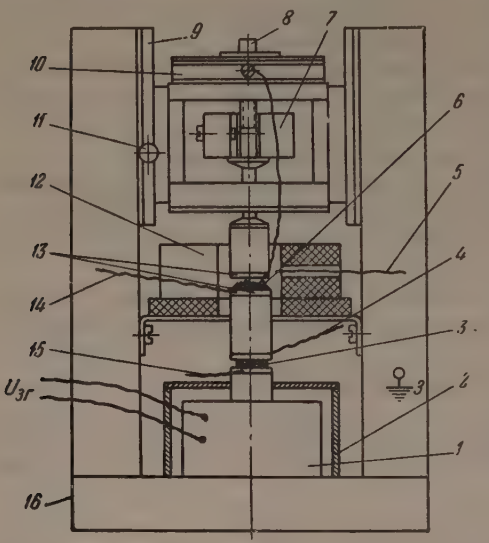


Рис. 2. Схематический общий вид пьезотестера: *1* — пьезогенератор, *2* — экран, *3* — эталон-кварц, *4* — вывод кварца, *5* — вывод термопары, *6* — образец, *7* — съемный груз, *8* — подвижный электрод, *9* — направляющая, *10* — корпус направляющей электрода, *11* — зажимной винт, *12* — разъемная печь, *13*—обкладки образца, *14*—вывод, *15* — земля, *16* — каркас.

закреплен эталонный пьезогенератор — кварцевый диск *X*-среза, совершающий поршневые колебания под действием пьезогенератора. Сверху на образец давит второй электрод, входящий в состав устройства, включающего сменный груз и систему направляющих.

Для исследования температурной зависимости пьезоэлектрической активности в установке предусмотрена разъемная электропечь, окружающая образец и отделенная от кварцевого эталона и пьезокерамического вибратора теплоизоляционной плитой. Контроль за температурой образца осуществляется посредством термопары, включенной на вход потенциометра ЭПП-09, снабженного программирующим устройством. Измерения ведутся на частоте 1000 Hz, далекой от резонансных частот образца и конструктивных элементов прибора.

При возбуждении образца механическими колебаниями, передаваемыми от пьезогенератора через эталонный кварцевый диск и фарфоровый шток, заряды, возникающие в зернах пьезоэлектрически активного вещества, снимаются с электродов и подаются на вход усилительно-согласующей приставки.

Принципиальная схема приставки показана на рис. 3.

Усилительно-согласующая приставка представляет собой усилитель с резонансным фильтром на 1000 Hz.

Первый и второй каскады усилителя собраны на лампах 6Ж8 и дают усиление в 10 000 раз. Третий каскад собран на лампе 6Н8, первый триод работает как усилитель напряжения сигнала с коэффициентом усиления 10, а второй триод работает как усилитель напряжения обратной связи. Фильтр работает следующим образом.

Напряжение сигнала после усиления двумя каскадами на лампах 6Ж подается на первый триод лампы 6Н8, в анодную цепь которого включен резонансный фильтр. Напряжение сигнала с частотой 1000 Hz подается на участок сетка-катод катодного повторителя, собранного на лампе 6С5. Через конденсатор связи напряжение сигнала подается на шумомер Ш-1, используемый как измерительный усилитель (с усилением 100 000 раз), имеющий на входе делитель напряжения и на выходе стрелочный

ндикатор, проградуированный в децибелах. Параллельно шумомеру ключается электронный потенциометр ЭПП-09 и электронный осциллограф ЭО-6М. На ЭПП-09 напряжение подается с купроксного выпрямителя ВК, собранного по мостиковой схеме. Питание усилителя осуществляется от выпрямителя с напряжением 380 V.

Ширина полосы пропускания фильтра 30 Hz. Избирательность фильтра регулируется ручкой потенциометра R_{11}. Настройка фильтра производится ручкой подстроечного конденсатора C_{16}.

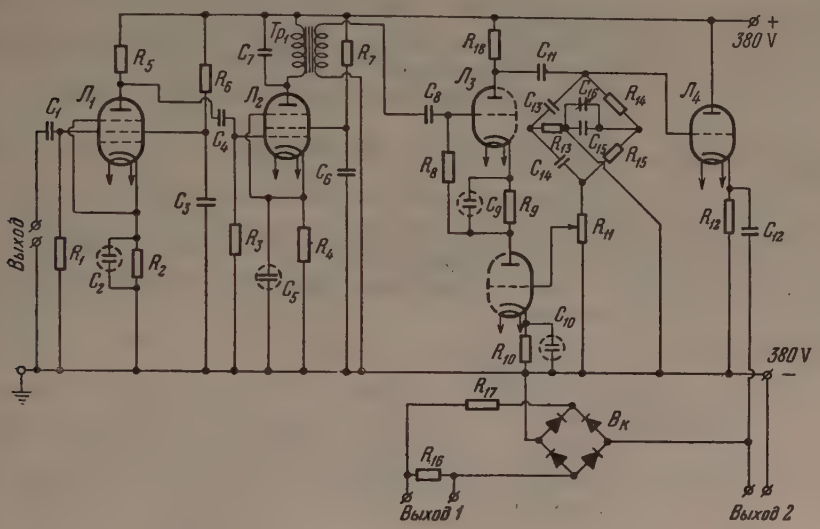


Рис. 3. Принципиальная схема усилительно-согласующей приставки к пьезотестеру. *Выход* — сигнал с пьезотестера, *Выход 1*—на ЭПП-09, *Выход 2* — на осциллограф и измерительный усилитель

Описанное устройство позволяет оценивать величину пьезоактивности испытуемого образца сравнением с эталоном тремя способами: а) просмотром на осциллографе, б) по показаниям индикатора измерительного усилителя, в) по показаниям индикатора или по записи ЭПП-09.

Проверкой чувствительности установки на известных пьезоэлектриках, последовательно проведенной на монокристальных пластинах, их обломках, мелких зернах и таблетках, спрессованных из порошков этих пьезоэлектриков, выяснено, что установка может быть использована для полуколичественной оценки величины пьезоэлектрической активности. Данные калибровочных опытов приведены в таблице.

При оценке показаний, получаемых на ранее не изученных веществах, необходимо иметь в виду следующее: в настоящей работе экспериментально установлено, что ряд веществ с центросимметрической структурой, заведомо не обладающих пьезоэффектом при испытании в монокристаллах или крупных зернах, показывают наличие некоторой активности при испытании с повышенной нагрузкой на образец, сопровождающейся дальнейшим разрушением обломков. Возможно, что в этом случае благодаря высокой чувствительности аппаратуры регистрируются электроны, эмиттируемые при механическом разрушении образца Подобные эффекты описаны Кротовой и Карасевым [10] и должны приниматься во внимание в рассматриваемом случае. Кроме того, при испытании порошка диэлектрика с высоким сопротивлением, например полихлорвиниловой смолы, может иметь место накопление зарядов благодаря трибоэффекту, которое также может замаскировать собственно пьезоэффекты. Наконец, в условиях приложения нагрузки к беспорядочно ориентированным обломкам центросимметричных кристаллов возможно меха-

Зависимость пьезоактивности вещества от состояния образца при измерении на приборе ПТ-2

Вещество	Характер образца	Активность по отношению к кварцу X-среза, $\pm ab$
Литийсульфат, моногидрат	а) пластинка Y-среза, вырезанная из монокристалла	+16, синусоида чистая
	б) три плоских осколка той же пластинки	+16, синусоида чистая
	в) мелкокристаллический порошок из той же пластинки	—12, синусоида нечистая
	г) таблетка из осколков той же пластинки	—14, синусоида нечистая
Этилендиаминовинно-кислый	а) пластинка Y-среза, вырезанная из монокристалла	+11, синусоида чистая
	б) три плоских осколка той же пластинки	+11, синусоида чистая
	в) мелкокристаллический порошок из той же пластинки	—4, синусоида чистая
	г) таблетка из осколков той же пластинки	—15, синусоида нечистая
Калий виннокислый	а) пластинка Z-среза, вырезанная из монокристалла	+7 синусоида чистая
	б) три плоских осколка той же пластинки	+7, синусоида чистая
	в) мелкокристаллический порошок из той же пластинки	+7, синусоида чистая
	г) таблетка из осколков той же пластинки	—12, синусоида нечистая

пическое искажение симметрии решетки отдельных обломков, также сопровождающееся возникновением вторичного псевдопьезоэффекта, регистрируемого высокочувствительной аппаратурой.

Все изложенное, однако, не опорачивает выводов о наличии пьезоэлектрической активности у впервые исследуемого вещества, если величина активности, оцененная по показаниям измерительных приборов, по порядку близка к активности эталона, а при просмотре на осциллографе наблюдается неискаженный сигнал от испытуемого пьезогенератора.

При наличии кристаллических зерен сечением 1 мм² и выше, не разрушаемых при испытании, показания ПТ-2 можно считать вполне достоверными.

Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости испытуемого вещества на стандартных таблетках

Важнейшим средством выявления сегнетоэлектрических свойств у пьезоэлектриков, обладающих благоприятной кристаллохимической структурой, является исследование зависимости диэлектрической проницаемости от температуры. Это исследование при отсутствии полноценных монокристаллов целесообразно проводить на стандартных таблетках, спрессованных из образца под наибольшим давлением, какое только возможно получить в лаборатории и которое обеспечивает наивысшую кажущуюся плотность таблетки. У исследуемого образца предварительно обычным пикнометрическим методом определяется плотность, после чего из него прессуются таблетки под давлением до 100 кГ мм$^{-2}$ (для прессформы из инструментальной стали).

Спрессованная таблетка взвешивается, у нее измеряются размеры, емкость и удельное сопротивление обычными методами, после чего ее закла-

ывают в печь термодиэлькографа и производят автоматическую запись мпературного хода диэлектрической проницаемости.

Принцип действия прибора основан на однозначной зависимости емстного сопротивления конденсатора, заполненного испытуемым диэлектиком, от ε (при условии постоянства частоты).

Стабилизованное входное напряжение подается на цепь, состоящую з последовательно соединенных испытуемого образца и малого активного опротивления. При этом падение напряжения на указанном сопротивлении, включенном как сеточное, будет пропорционально току через образец, зависящему от ε последнего.

Падение напряжения на сеточном сопротивлении лампы используется ля построения электронного устройства, усиливающего и выпрямляюего указанный переменный сигнал, подаваемый на электронный автоатический самопишущий потенциометр ЭПП-09.

Краткое описание прибора

Термодиэлькограф ТДГ-1 — прибор, дающий на своем выходе напряение, которое или соответствует величине ε включенного на вход образца, ли непрерывно изменяется с изменением $\varepsilon = f(t)$. Прибор представляет обой электронный усилитель на сопротивлениях, собранный на двух лампах 6С5.

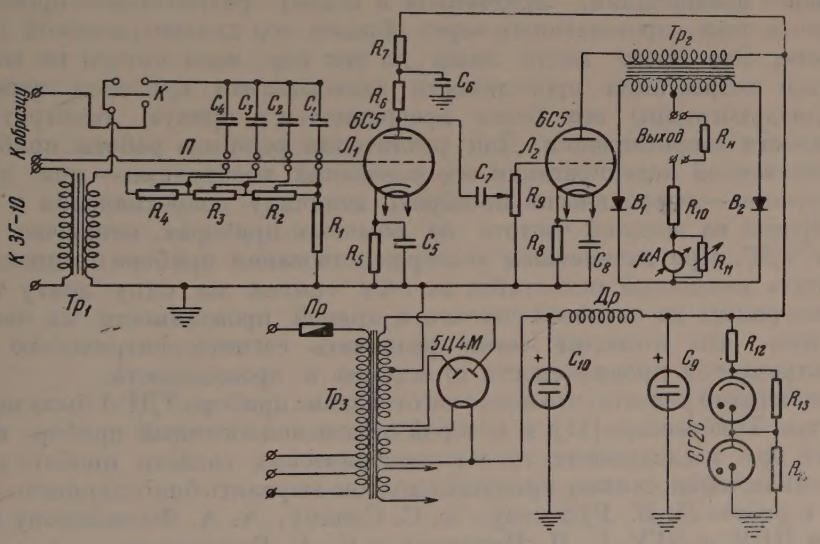


Рис. 4. Принципиальная схема термодиэлькографа ТДГ-1

На входе прибор имеет делитель из сопротивлений и емкостей, позвоющий градуировать выходное напряжение прибора (см. принципиалью схему, рис. 4). Общий коэффициент усиления схемы по напряжению =8. Усилитель согласует сигнал с низким входным сопротивлением сапписца ЭПП-09, являющегося пишущим звеном всей блок-схемы. Прибор бран на металлическом шасси вместе с выпрямителем питания.

Принципиальная схема

Принципиальная схема термодиэлькографа содержит входной трансрматор $Тр_1$, градуирующий делитель и два каскада усиления.

Градуирующий делитель состоит из конденсаторов C_1, C_2, C_3, C_4, противлений R_1, R_2, R_3 и R_4 и переключателя диапазонов $П$. Ключ $К$ ужит для переключения прибора в положение «работа» или «градуиров». Электронный усилитель на сопротивлениях: R_6 — анодное сопротив-

ление первой лампы, R_5C_5 — цепочка автосмещения первой лампы, C_7 — переходной конденсатор, R_8C_8 — цепочка автосмещения второй лампы, R_9 — сопротивление, регулирующее выходное напряжение. Анодной нагрузкой второй лампы служит трансформатор T_{p_2}; B_1, B_2 — купроксы, выпрямляющие выходное напряжение, μA — микроамперметр, R_{11} — переменный шунт микроамперметра.

Проверка точности записи тока смещения, проходящего через испытуемый образец, показала, что при работе на I диапазоне изменению емкости на 1 pF соответствует примерно 1 мм шкалы ЭПП-09, с соответствующим пересчетом для следующих диапазонов. Для таблетки ϕ 11,3 мм ($S = 1$ см^2) толщиной 2 мм при $\varepsilon = 20$ при комнатной температуре получается точность измерения 5—7%, достаточная для решения поставленной задачи — оценки температурного хода.

Воспроизводимость результатов хорошая. При повышении точности калибровки делителя возможно дальнейшее существенное повышение точности прибора. Достоинством прибора является непрерывная запись температурного хода диэлектрической проницаемости на ленте потенциометра, наблюдаемая экспериментатором без дополнительных процедур, неизбежных при фоторегистрации.

Принципиальным недостатком прибора применительно к измерению диэлектрической проницаемости является необходимость соблюдения основной предпосылки, заложенной в основу разработки — пропорциональности тока, протекающего через образец его диэлектрической проницаемости. Это имеет место лишь до тех пор, пока потери не велики. По мере возрастания проводимости записываемая прибором кривая из термодиэлькограммы все более превращается в кривую температурной зависимости сопротивления. Для различения режимов работы прибора и соответственной интерпретации его показаний необходимо — при данной конструкции — периодически проверять величину сопротивления и емкости образца на высокой частоте на обычных приборах, отключая образец от ТДГ. При дальнейшем усовершенствовании прибора предположено устранить указанный недостаток за счет снятия на одну ленту термодиэлькограммы на звуковой частоте и кривой проводимости на постоянном токе, что позволит четко различать сегнетоэлектрические пики диэлектрической проницаемости от «срыва» в проводимость.

Необходимо указать, что после изготовления прибора ТДГ-1 была получена статья Трибвассера [11], в которой описан аналогичный прибор, примененный при исследовании сегнетоэлектрических свойств ниобата калия.

В заключение считаю приятным долгом выразить благодарность за помощь в работе Л. З. Русакову, А. С. Сонину, А. А. Филимонову и студентам КПИ и ЛГУ С. П. Недачину и В. А. Верховцеву.

Центральная научно-исследовательская
лаборатория пьезотехники МРТП

Цитированная литература

1. Копцик В. А., Диссертация.— МГУ, 1952.
2. Ubbelohde A. R., Woodward J., Proc. Roy. Soc., 185, 448 (1946).
3. Mason W. P., Phys. Rev., 72, *9—10* (1947).
4. Slater J. C., J. Chem. Phys., 9, 1633 (1941).
5. Смоленский Г. А., Диссертация.—ФИАН, 1954; Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 163 (1956).
6. Bond W. L., Bell Syst. Tech. J., 22, 145 (1949); Egli K., Am. mineral., 33, 622 (1948); Копцик В. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 219 (1956).
7. Bergmann L., Phys. ZS., 36, 31 (1935).
8. Шубников А. В., Желудев И. С., Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Исследование пьезоэлектрических текстур, стр. 159.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.
9. Копцик В. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 219 (1956).
10. Кротова Н. А., Карасев В. В., ДАН СССР, 92, 607 (1953).
11. Triebwasser S., Phys. Rev., 101, 993 (1956).

Материалы V Совещания по люминесценции (кристаллофосфóры)

(Тарту, 25—30 июня 1956 г.)

PRINTED IN U.S.S.R.